

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND

Keemia Instituut

Kolloid- ja keskkonnakeemia õppetool

KÄTLIN KAARE  
**HAPNIKU ELEKTROKEEMILINE REDUTSEERUMINE  
METALL-FTALOTSÜANIINIDEGA MODIFITSEERITUD  
MITMESEINALISTEL SÜSINIKNANOTORUDEL**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Keemia õppekava (180 EAP)

Juhendajad: Ivar Kruusenberg, PhD

dots Kaido Tammeveski

Tartu 2016

# SISUKORD

SISSEJUHATUS .....	3
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	4
1.1. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine .....	4
1.2. Hapniku elektroredutseerumine süsinikmaterjalidega modifitseeritud elektroodidel ....	5
1.3. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine metall-ftalotsüaniinidega modifitseeritud elektroodidel .....	6
2. PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD .....	10
3. EKSPERIMENDI METOODIKA.....	12
3.1. Süsiniknanotorude puhastamine .....	12
3.2. MnPc/MWCNT, CuPc/MWCNT ja LiPc/MWCNT katalüsaatorite valmistamine.....	12
3.3. Klaassüsinikelektroodide modifitseerimine ja elektrokeemilised mõõtmised.....	12
3.4. Modifitseeritud elektroodide pinnamorfoloogia ja elementkoostise uuringud.....	13
4. TULEMUSED JA ARUTELU .....	14
4.1. MnPc, CuPc ja LiPc modifitseeritud MWCNT proovide pinnamorfoloogia ja elementkoostise uuringud .....	14
4.2. Hapniku redutseerumine vask-, mangaan- ja diliitiumftalotsüaniiniga modifitseeritud elektroodidel aluselises keskkonnas .....	18
KOKKUVÕTE .....	30
SUMMARY .....	31
KASUTATUD KIRJANDUS.....	32
TÄNUAVALDUS .....	41
INFOLEHT .....	42

## SISSEJUHATUS

Inimkonna üha kasvav energiavajadus ja sellega kaasnev keskkonnareostus on viinud uudsete, tõhusate ja säästvate energiaallikate otsingutele, mis tulevikus võiksid asendada traditsioonilised energia tootmisviisid. Üheks kõige teostatavamaks võimaluseks peetakse kütuseelemendi kasutamist. Kütuseelement on seade, mille katoodil toimub hapniku elektrokeemiline redutseerumine ja anoodil vesiniku või mõne teise kütuse oksüdeerumine. Selle käigus muundatakse keemiline energia elektri- ja soojusenergiaks. Erinevalt patareidest ei vaja kütuseelementid laadimist, sest energia tootmine toimub seni, kuni jätkub kütust ja oksüdeerijat.

Hapniku elektrokeemiline redutseerumine kulgeb kas otsese neljaelektronilise või siis hoopis kaheelektronilise reaktsioonitee kaudu, millele võib järgneda tekkinud vesinikperoksiidi edasine redutseerumine või katalüütiline lagunemine. Kuna hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetika on aeglane, siis tuleb reaktsiooni kiiremaks ja efektiivsemaks toimumiseks kasutada katalüsaatorit. Praegusel ajal kasutatakse laialdaselt platinat või selle sulameid, sest platinat toimub hapniku redutseerumine neljaelektronilise reaktsioonitee kaudu, mille produktina tekib vesi. Neljaelektroniline hapniku redutseerumine on eelkõige eelistatud tänu kõrgemale energia muundamise efektiivsusele ja soovimatu vaheühendi, vesinikperoksiidi, vältimisele.

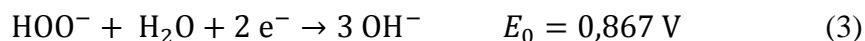
Kuna plaatina on äärmiselt kallis ning küllaltki haruldane väärismetall, siis on tekkinud suur huvi, et leida elektrokatalüütiliselt aktiivseid mitte-väärismetallkatalüsaatoreid. Selliste katalüsaatorite kasutuselevõtt võimaldaks oluliselt alandada kütuseelementide turuhinda. Ühe võimalusena on sellel eesmärgil uuritud mitmesuguseid siirdemetallide makrotsüklilisi ühendeid.

Käesolevas töös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist mangaan-, vask- ja dilaatiumftalotsüaniinidega modifitseeritud mitmeseinalistel süsiniknanotorudel. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi pöörleva ketaselektroodi meetodil. Katalüsaatormaterjalide pinna morfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi abil. Katalüsaatorite elementkoostise analüüsimiseks kasutati röntgenfotoelektronspektroskoopia meetodit.

# 1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

## 1.1. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine

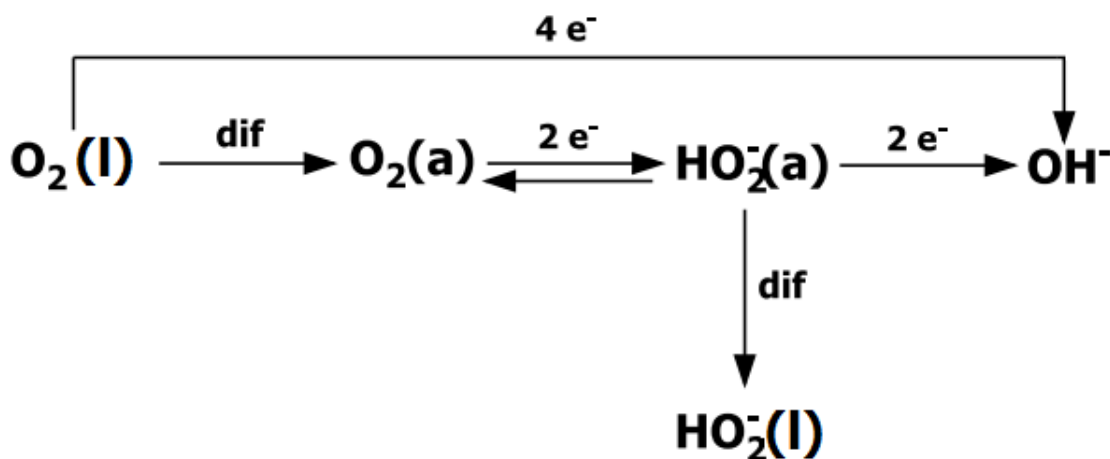
Elektrokeemiateaduse seisukohalt on hapniku elektrokeemiline redutseerumisreaktsioon üks tähtsamaid ja see leiab kasutust näiteks kütuseelementides [1] ning metall-õhk patareides [2]. Kineetiliselt on tegu väga aeglase protsessiga ning seetõttu on hapniku redutseerumist uuritud mitmesugustel katalüsaatormaterjalidel. Kõige enam uuritud elektrokatalüsaatoriks on plaatina ja selle erinevad sulamid, lisaks on võimalike katalüsaatormaterjalidena kasutatud ka teisi väärismetalle, metallioksiide ja süsinikmaterjale [3]. Hapniku elektrokeemilise redutseerumise mehhanism on väga keerukas ning olenevalt reaktsioonikeskkonnast (happeline/aluseline) tekib selle etappides mitmeid vaheühendeid, mis sõltuvad peamiselt kasutatava katalüsaatori ning elektrolüüdilahuse omadustest [1]. Aluselises vesilahuses saab hapniku redutseerumine kulgeda kas neljalelektronilise reaktsioonitee kaudu (1) või kaheelektronilisel protsessil (2), millele võib järgneda tekkinud peroksiidi edasine redutseerumine (3) või katalüütiline lagunemine (4) [1,4]:



$E_0$  on elektroodi standardpotentsiaal ja kõik potentsiaalid on toodud standardvesinikelektroodi (ing k *standard hydrogen electrode*, SHE) suhtes 25 °C juures.

Kaheelektronilisel hapniku redutseerumisel tekib vesinikperoksiidioon, mis alandab kütuseelemendis energia muundamise efektiivsust ja mõningatel juhtudel võib redutseerumisreaktsiooni käigus lisaks peroksiidioonile tekkida ka superoksiidiooni protoneerumata ( $\text{O}_2^{\bullet -}$ ) või protoneeritud vorm ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ) [5,6]. Hapniku kaheelektroniline redutseerumine toimub kergemini paljudel erinevatel katalüsaatormaterjalidel ja seda kasutatakse sageli ka tööstuses peroksiidi tootmiseks [1,5]. Kütuseelementides ja metall-õhk patareides on eelistatud aga neljalelektroniline redutseerumine, sest selle toimumisel ei teki lahuses peroksiidseid vaheühendeid [4]. Eelmainitud reaktsioon toimub aga väga aeglaselt, sest O=O sideme dissotsiatsioonienergia on suhteliselt kõrge ning seetõttu on hapniku molekuli kaksikside väga stabiilne. See on ka põhjus, miks toimub neljalelektroniline

redutseerumine vähestel katalüsaatormaterjalidel. Lihtsustatud hapniku redutseerumisreaktsiooni üldskeem aluselises keskkonnas on alljärgnev [7]:



**Joonis 1.** Hapniku redutseerumise lihtsustatud üldskeem aluselises keskkonnas, kus (l) –  $\text{O}_2$  ja  $\text{HO}_2^-$  esinemine lahuses, (a) –  $\text{O}_2$  ja  $\text{HO}_2^-$  esinemine adsorbeerunud olekus, dif tähistab difusiooni,  $2\text{e}^-$  ning  $4\text{e}^-$  näitavad üleminevate elektronide arvu.

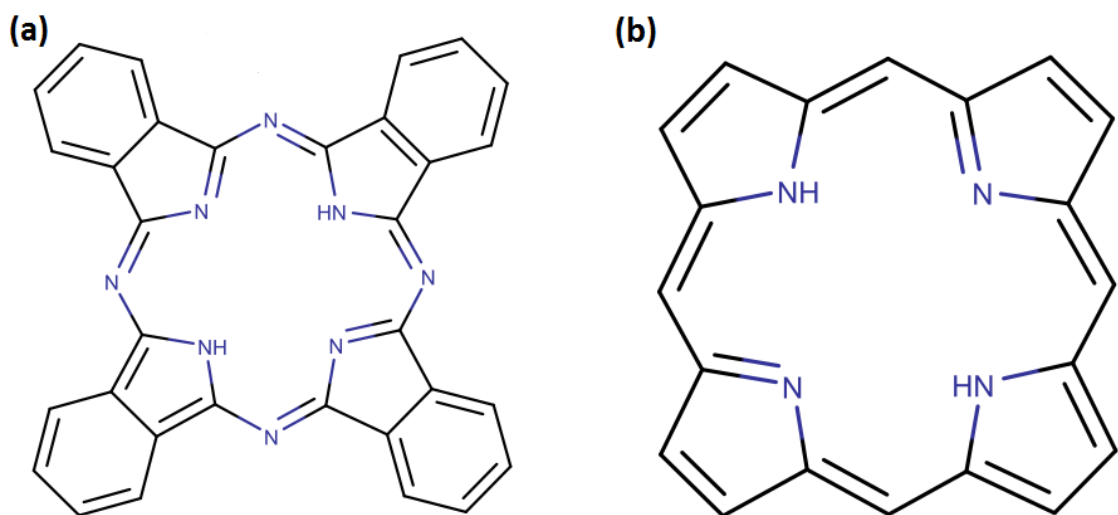
## 1.2. Hapniku elektroredutseerumine süsinikmaterjalidega modifitseeritud elektroodidel

Süsinikmaterjale kasutatakse hapniku redutseerumisel nii katalüsaatormaterjalidena kui ka katalüsaatorikandjatena [8]. Süsinikkandja mängib olulist rolli katalüsaatori elektrokeemilise aktiivsuse ja stabiilsuse saavutamisel. On leitud, et hästi kristalliseerunud süsinikmaterjalid, millel on suur eripind hõlbustavad ka elektronide üleminekut ning selle tulemusena paraneb kütuseelementide töövoime. Süsinikmaterjalide kasutamisega hapniku elektrokatalüütilisel redutseerumisel kaasnevad mitmed probleemid. Olulisemad neist on katalüsaatori lagunemine, süsinikkandja korrosioon, paakumine ja aglomeratsioon [9]. Kui süsinikkandja korrodeerub, siis väärismetalli nanoosakesed kas kaovad elektroodilt või tekivad suuremad aglomeraadid ning see toob omakorda kaasa katalüsaatori aktiivsuse languse [10]. Süsinikmaterjalidega seotud probleemid on viinud erinevate materjalide sünteesi ning testimiseni hapniku elektrokeemilise redutseerumisreaktsiooni katalüsaatorina või katalüsaatorikandjana [8,9,11–13]. Hapniku redutseerumisel kasutatud süsinikmaterjalide hulka kuuluvad grafeen, karbiidset päritolu süsinikmaterjalid, süsinikaerogeelid, süsinikkiud ning ka süsiniknanotorud. Süsiniknanotorusid (ingl k *carbon nanotubes*, CNT) võib ette kujutada kui grafiidilehekesi, mis on toruks rullunud [14]. Süsiniknanotorusid saab jagada

kolme klassi: 1) üheseinalised süsiniknanotorud (*single-walled carbon nanotubes*, SWCNTs); 2) kaheseinalised süsiniknanotorud (*double-walled carbon nanotubes*, DWCNTs) ja 3) mitmeseinalised süsiniknanotorud (*multi-walled carbon nanotubes*, MWCNTs). Mitmeseinalised süsiniknanotorud avastati juhuslikult fullereenide sünteesi kõrvalproduktina 1991. aastal Jaapanis Sumio Iijima poolt [15]. Kaks aastat hiljem avaldasid Iijima ja Ichihashi artikli üheseinaliste süsiniknanotorude kohta [16]. On leitud, et MWCNT-d on aluselises keskkonnas elektrokatalüütiliselt aktiivsed, kuid happelises keskkonnas näitavad nad hapniku elektroredutseerumisel madalat katalüütilist aktiivsust [17]. Erinevate süsinikmaterjalide, kaasa arvatud süsiniknanotorude, elektrokatalüütiline aktiivsus ning võimalik kasutamine katalüsaatorikandjana, on lähedaselt seotud materjali defektide, struktuuri ja pinnakeemiaga [18]. Seetõttu kasutatakse sageli süsiniknanotorude sünteesijärgset funktsionaliseerimist, mille peamiseks meetodiks on süsiniknanotorude happes töötlemine [19].

### **1.3. Hapniku elektrokeemiline redutseerumine metall-ftalotsüaniinidega modifitseeritud elektroodidel**

Hapniku redutseerumisreaktsiooni kehv kineetika nõuab katoodekatalüsaatori valmistamiseks suurt plaatina kogust, mis omakorda toob kaasa kütuseelementide kõrgema hinna. USA Energeetikaministeeriumi uuringu kohaselt tuleneb 56% kütuseelemendi üldmaksumusest plaatina kõrge hinnast [20,21]. Vähendamaks katalüsaatori hinda, on viimastel aastakümnetel uuritud kahte võimalikku varianti: Pt koguse vähendamist katalüsaatori pinnal ja Pt-põhiste katalüsaatorite asendamist mitte-väärismetallkatalüsaatoritega [22]. Seetõttu on olemas suur huvi arendamiseks hapniku redutseerumisreaktsiooni jaoks katalüsaatoreid, mis ei sisalda väärismetalle. Nende hulgas on äratanud suurt huvi mitmesugused makrotsüklilised ühendid, nagu näiteks ftalotsüaniinid (Pc – *phthalocyanine*) ja porfüriinid (PP – *porphyrin*), mille struktuurid on toodud joonisel 2 [22]. Ftalotsüaniinide ja porfüriinide füüsikalised ja keemilised omadused on väga sarnased ja seetõttu käsitletakse neid tihti koos [23].

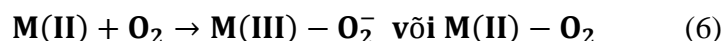


**Joonis 2.** (a) Ftalotsüaniini ja (b) porfüriini üldstruktuur.

Märkimisväärne läbimurre toimus 1964. aastal, kui Jasinski avastas, et koobaltftalotsüaniin (CoPc) omab aluselises keskkonnas märkimisväärselt elektrokatalüütilist aktiivsust [24]. Metall-makrotsükliiliste ühendite võime katalüüsida hapniku redutseerumisreaktsiooni nii happelises kui ka aluselises keskkonnas on toonud kaasa nendel ühenditel põhinevate katalüsaatormaterjalide laiaulatuslikud uuringud [25–31]. Ftalotsüaniine ja porfüriine, mis sisaldavad tsentraalse aatomina siirdemetalle, peetakse ühtedeks paljulubavamateks hapniku redutseerumise mitte-väärismetallkatalüsaatoriteks. Samas on täheldatud, et metall-makrotsükliiliste ühendite elektrokatalüütiline aktiivsus sõltub sageli just tsentraalsest metalliaatomist [22]. Siirdemetallide tsentraalaatomitest on elektrokatalüütiliselt kõige aktiivsem  $\text{Fe}^{2+}$ , järgneb  $\text{Co}^{2+}$  ja seejärel  $\text{Mn}^{2+}$  ning  $\text{Ni}^{2+}$  ja  $\text{Cu}^{2+}$  on kõige vähemaktiivsemad [32]. Raud- ja mangaanftalotsüaniinide (FePc ja MnPc) puhul toimub 4-elektroniline redutseerumisprotsess ja ei teki vaheühendina peroksiidi [23]. Metall-makrotsükliiliste ühendite üldine katalüütiline aktiivsus on seotud komplekside  $\text{M(III)/M(II)}$  redokspotentsiaalidega. Mida positiivsem redokspotentsiaal, seda suurem katalüütiline aktiivsus [33]. Molekulaarse hapniku seostumine  $\text{N}_4$ -katalüsaatoritele sisaldab endas makrotsükliilise struktuuri tsentraalse metalliaatomi d-orbitaalidele seostumist ja seda mõjutab nende orbitaalide elektroonne tihedus. Domineerivad interaktsioonid nõrgendavad O-O sidet. Kompleksis olev metall peaks olema  $\text{M(II)}$  olekus, seega tuleb aluselises keskkonnas  $\text{M(III)}$  redutseerida:



Järgnevalt moodustub adukt:



Adukt peab olema ebastabiilne, sest muidu takistab see edasisi  $\text{O}_2$  molekulide interaktsioone aktiivse tsentriga.

Adukt redutseerub:



kus  $\mathbf{M(II)}$  on aktiivne tsenter. Viimane võrrand näitab reaktsiooni aluselises keskkonnas ja  $\mathbf{M(III) - O_2^-}$  asemel võib olla ka  $\mathbf{M(II) - O_2}$ , seda eriti siis, kui metallitsentriks on Co. Redokstüüpi mehhanism ei kehti metallide puhul, millel puudub  $\text{M(III)/M(II)}$  üleminek (Ni, Cu, Zn). Praktiliste metall-makrotsükliliste katalüsaatormaterjalide sünteesi puhul on väga oluliseks teguriks ka modifitseerimiseks kasutatav alusmaterjal.

Varasemad uurimistööd on näidanud, et metall-porfüriinid ja metall-ftalotsüaniinid omavad erakordselt kõrget katalüütilist aktiivsust eriti siis, kui nad on adsorbeeritud süsinikkandjatel, nagu näiteks süsiniknanotorudel [34–40]. Lisaks on täheldatud, et siirdemetalli sisaldavatel metall-makrotsüklilistel ühenditel põhinevad katalüsaatorid näitavad madalat katalüütilist aktiivsust ja stabiilsust, kui neid pole eelnevalt inertgaasi keskkonnas kuumtöödeldud [41,42]. Pürolüüsiks kasutatud temperatuurid varieeruvad vahemikus 550 kuni 950 °C ja optimaalse temperatuuri valik sõltub konkreetsest metall-ftalotsüaniinist või -porfüriinist [22,43]. Vaatamata sellele, et hapniku elektrokeemilist redutseerumist on metall-makrotsüklilist sisaldavatel katalüsaatoritel palju uuritud, käib siiski vaidlus optimaalse temperatuuri leidmiseks pürolüüsi teostamisel ja katalüütiliselt aktiivsete tsentrite tekke üle, mis soosivad hapniku 4-elektronilist redutseerumist [44,45]. Uuringud on näidanud, et metall-makrotsükliliste ühendite struktuur muutub pürolüüsi käigus, aatomitevahelised sidemed tõmbuvad kokku ja metall- $\text{N}_x$  rühmad integreeruvad grafiitsele süsinikkandja pinnale [46,47]. Teadusringkondades on aktsepteeritud, et metall- $\text{N}_x$  rühmad on hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivtsentriteks [48,49]. Siirdemetallidega seotud makrotsükliliste ühenditega modifitseeritud süsinikelektroodidel kulgev hapniku redutseerumisprotsess sõltub ka lahuse pH-st. Aluselises keskkonnas redutseerib FePc hapnikku 4-elektronilise protsessi kaudu, kuid happelises keskkonnas domineerib 2-elektroniline reaktsioonitee [23].



Sehlotho ja Nyokong uurisid hapniku redutseerumise pH-sõltuvust mangaanftalotsüaniinide komplekside puhul, varieerides lahuse pH-d vahemikus 1-12 [50]. Selle käigus leiti, et pH=5 ja madalamate väärtuste juures toimub hapniku redutseerumisreaktsioon 2-elektronilisel üleminekul ning kui pH>5, on hapniku redutseerumisel üleminevate elektronide arv 4. Saadud tulemused viitavad faktile, et metall-makrotsüklitel põhinevaid katalüsaatoreid saab pigem kasutada aluselises kui happelises keskkonnas. Aluselises keskkonnas on nende katalüsaatorite kasutamise suurimad eelised oluliselt parem materjali stabiilsus ja kiirem hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetika. Seetõttu võib siirdemetallidega seotud makrotsükleid pidada sobivateks alternatiivideks plaatina-põhistele katoodkatalüsaatoritele anioonvahetusmembraaniga kütuseelementides [11,51]. Võrreldes raua ja koobaltiga seotud metall-makrotsükliliste katalüsaatoritega on hapniku redutseerumisreaktsiooni vask- ja mangaanftalotsüaniiniga (CuPc ja MnPc) modifitseeritud süsinikmaterjalidel vähe uuritud [42,51–59]. On leitud, et MnPc-põhinevate katalüsaatorite elektrokeemiline käitumine on sarnane raudftalotsüaniinil põhinevate elektrokatalüsaatoritega ehk aluselises keskkonnas toimub redutseerumisereaktsioon 4-elektronilise protsessina [53]. Kõige laiemalt kasutatud CuPc ja MnPc-ga modifitseeritud süsinikkatalüsaatorite valmistamise protsess kätkeb endas ka katalüsaatori töötlemist kõrgel temperatuuril. Kui temperatuur on kõrgem kui 600 °C, siis võib CuPc struktuur laguneda ja moodustada uusi pindühendeid, ootuspäraselt võiksid nendeks olla Cu–N<sub>x</sub>–C tüüpi rühmad. Samas 900 °C juures moodustuvad metallilised vaseosakesed ning selle tulemusena hapniku redutseerumise elektrokatalüütiline aktiivsus väheneb ja seetõttu on soovituslik pürolüüsiteperatuur süsinikkandjal CuPc katalüsaatorite jaoks 800 °C [57]. Samasugust temperatuurisõltuvust on uuritud ka mangaanftalotsüaniini puhul ja on leitud, et ka MnPc jaoks on sobivaim pürolüüsiteperatuur 800 °C [54].

Lisaks teistele metall-makrotsüklilistele ühenditele on hapniku elektroredutseerumisel happelises keskkonnas uuritud ka diliitiumftalotsüaniinil (LiPc) põhinevaid katalüsaatoreid. Ozaki jt kasutasid elektrokatalüsaatorina LiPc ja MgPc modifitseeritud süsinikmaterjale. Kahjuks näitas antud uurimustöö nende materjalide puhul väga madalat katalüütilist aktiivsust hapniku elektroredutseerumisel happelises keskkonnas [60]. LiPc modifitseeritud süsinikmaterjalide mõju hapniku elektrokatalüütilisele redutseerumisele aluselises keskkonnas pole seni uuritud ja antud töö üheks eesmärgiks on näidata, et ka ftalotsüaniinid, mis sisaldavad tsentraalse aatomina leelismetalli, võivad aluselises keskkonnas olla elektrokatalüütiliselt aktiivsed ning isegi aktiivsemad, kui siirdemetalle sisaldavad ftalotsüaniinid.

## 2. PÖÖRLEVA KETASELEKTROODI MEETOD

Pöörlev ketaselektrood (ingl k *rotating disk electrode*, RDE) koosneb silindrikujulisest elektroodist, mis on pressitud isoleeriva materjali sisse [61]. Meetodi eesmärk on suurendada analüüdi difusiooni tingimustes, kus elektrokeemiline reaktsioon on difusiooni poolt limiteeritud [23]. Pöörlemise käigus tõmmatakse elektrolüüdilahust elektroodi pinnale ja sealjuures paisatakse ka radiaalselt elektroodi pinnalt minema. Levich on leidnud, et konstantsel pöörlemiskiirusel mõõdetud piirilise difusioonivoolu tihedus ( $j_d$ ) sõltub elektroodi pöörlemiskiirusest järgnevalt:

$$j_d = 0,62nFD_0^{2/3}\nu^{-1/6}C_0\omega^{1/2} \quad (8)$$

$n$  – üleminevate elektronide arv reageeriva osakese kohta,  $F$  – Faraday konstant (96485 C mol<sup>-1</sup>),  $D_0$  – analüüdi difusioonitegur (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $\nu$  – lahuse kinemaatiline viskoossus (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>),  $C_0$  – analüüdi kontsentratsioon lahuses (mol cm<sup>-3</sup>) ja  $\omega$  – elektroodi pöörlemiskiirus (rad s<sup>-1</sup>). Difusioonlimiteeritud protsessi puhul annab graafik  $j_d$  vs  $\omega^{1/2}$  sirge, mille tõus on  $0,62nFD_0^{2/3}\nu^{-1/6}C_0$  ja sellest saab arvutada üleminevate elektronide arvu  $n$ .

Elektroodiprotsesside jaoks, mis on limiteeritud nii segakineetika kui ka difusiooni poolt kasutatakse Koutecky-Levichi sõltuvust, mis avaldub kujul:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \quad (9)$$

$j$  – mõõdetud voolutihedus,  $j_k$  – kineetiline voolutihedus,  $j_d$  – difusiooniline voolutihedus.

Kineetiline voolutihedus avaldub:

$$j_k = nFkC_0 \quad (10)$$

$k$  – heterogeense laenguülekanne kiiruskonstant vastaval potentsiaalil.

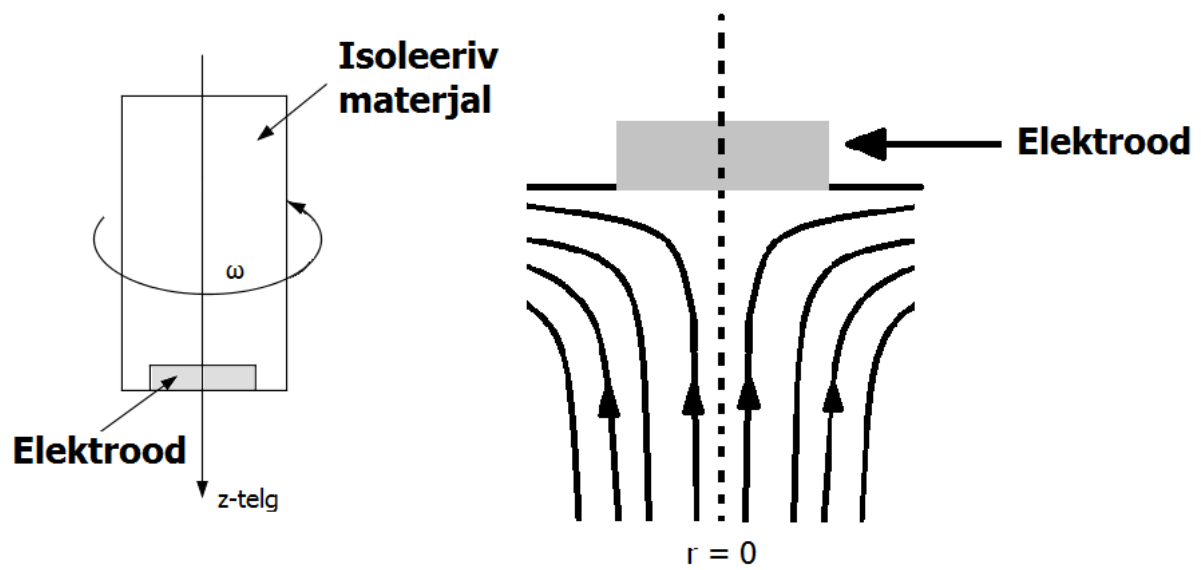
Kuna  $j_d$  arvestab ainsa muutujana pöörlemiskiirust, siis saab selle avaldada:

$$j_d = B\omega^{1/2} \quad (11)$$

Ning võrrandi (2) saab kirjutada kujul:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{nFkC_0} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (12)$$

Graafik  $j^{-1}$  vs  $\omega^{-1/2}$  annab sirge tõusuga  $B^{-1}$ , millest saab arvutada üleminevate elektronide arvu  $n$ .



**Joonis 3.** Vasakul on toodud pöörleva ketaselektroodi lihtsustatud skeem ja paremal elektrolüüdi vooluprofiil vaadatuna küljelt [61].

### 3. EKSPERIMENDI METOODIKA

#### 3.1. Süsiniknanotorude puhastamine

Enne mitmeseinaliste süsiniknanotorude modifitseerimist erinevate metall-ftalotsüaniinidega, viidi kõigepealt läbi nende puhastamine hapete segus, kasutades varem avaldatud protseduuri [62]. Esimese sammuna kaaluti 500 cm<sup>3</sup> kolbi 400 mg mitmeseinalisi süsiniknanotorusid. Järgnevalt kinnitati kolb statiivile ning lisati juurde 50 ml kontsentreeritud H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ja HNO<sub>3</sub> (suhe 1:1) hapete segu. Kolvile asetati püstjahuti, käivitati magnetsegaja ja kuumutati segu 50 °C juures 2 tundi, misjärel tõsteti temperatuur 80 °C-ni ning kuumutati veel 2 h. Viimases etapis lasti segul jahtuda toatemperatuurini, vaakumfiltreeriti nanotorud ning pesti Milli-Q (Millipore, Inc.) veega kuni saavutati neutraalne pH, misjärel kuivatati puhastatud nanotorusid vaakumahjus 60 °C juures 12 h vältel.

#### 3.2. MnPc/MWCNT, CuPc/MWCNT ja LiPc/MWCNT katalüsaatorite valmistamine

Eksperimentides kasutati mangaan(II)ftalotsüaniini (MnPc), vask(II)ftalotsüaniini (CuPc) ja diliitium(I)ftalotsüaniini (LiPc) (Sigma-Aldrich). Süsinikkandjana kasutati kommersiaalset päritolu mitmeseinalisi süsiniknanotorusid (puhtus > 95%, diameeter 30±10 nm, pikkus 5-20 µm) (NanoLab Inc., Brighton, USA).

Selleks, et adsorbeerida metall-makrotsükliilised ühendid mitmeseinaliste süsiniknanotorude pinnale, valmistati suspensioon 10 ml isopropanoolis, kuhu lisati 40 mg erinevatel suhetel (1:3, 1:1, 3:1) CuPc/MnPc/LiPc ja MWCNT ning saadud segu dispergeeriti ultrahelivannis 30 minuti jooksul, seejärel segati suspensiooni magnetsegajal veel tund aega. Homogeenne pasta kanti kvartslaevukesse, kuivatati vaakumahjus 100 °C kraadi juures ning pürolüüsiti lämmastiku voolus temperatuuridel 400, 600, 800 ja 1000 °C.

#### 3.3. Klaassüsinikelektroodide modifitseerimine ja elektrokeemilised mõõtmised

Pöörleva ketaselektroodi (ingl k *rotating disk electrode*, RDE) meetodi jaoks kasutati alusmaterjalina klaassüsinikust (*glassy carbon*, GC) ketast, mille diameeter oli 5 mm. Klaassüsinikkettad (GC-20SS, Tokai Carbon, Jaapan) suruti teflonsilindrisse ja seejärel poleeriti 1 ja 0,3 µm alumiiniumoksiidi pulbriga (Buehler, USA). Poleerimisjäädike eemaldamiseks töödeldi elektroode ultrahelivannis 5 minuti jooksul Milli-Q vees. Klaassüsiniku pinnale ühtlase elektrokatalüsaatori kihi saamiseks modifitseeriti elektroode

erinevate katalüsaatoritega, kasutades vesisuspensioone ( $1 \text{ mg cm}^{-3}$ ), mis sisaldasid 0,5% ionomeeri AS-04 (Tokuyama Corp., Jaapan). Kõiki suspensioone töödeldi ultrahelivannis 1 tunni jooksul. Klaassüsinikelektroodile pipeteeriti 20  $\mu\text{l}$  katalüsaatormaterjali suspensiooni ja katalüsaatorikihi täielikuks kuivamiseks seisis elektroodid toatemperatuuril 24 tundi.

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi viiekaelalises klaasist mõõterakus, mille ruumala oli  $100 \text{ cm}^3$ . Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks kasutati pöörleva ketaselektroodi meetodit, rakendades EDI101 rotaatorit ja pöörlemiskiirusi kontrolliti seadmega CTV101 (Radiometer). Töös kasutatud pöörlemiskiirused ( $\omega$ ) olid: 360, 610, 960, 1900, 3100 ja  $4600 \text{ p min}^{-1}$ . Eksperimente kontrolliti GPES (*General Purpose Electrochemical System*) tarkvaraga ja potentsiaalide rakendamiseks kasutati Autolab'i potentsiostaat/galvanostaati PGSTAT128N (Eco Chemie B.V., Holland). Potentsiaali laotuskiirus ( $v$ ) oli  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Abielektroodina kasutati platinatraati, mis oli töölahusest klaasfiltril abil eraldatud ja võrdluselektroodiks oli küllastatud kalomelelektrood (ingl k *saturated calomel electrode*, SCE), kõik töös esitatud potentsiaalid on toodud selle elektroodi suhtes. Mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril ( $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 0,1 M KOH lahuses. Lahuste hapnikuvabaks muutmiseks küllastati neid argooniga (Ar, 99,999%, AGA) ja hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate mõõtmiseks küllastati lahused hapnikuga ( $\text{O}_2$ , 99,999%, AGA).

#### **3.4. Modifitseeritud elektroodide pinnamorfoloogia ja elementkoostise uuringud**

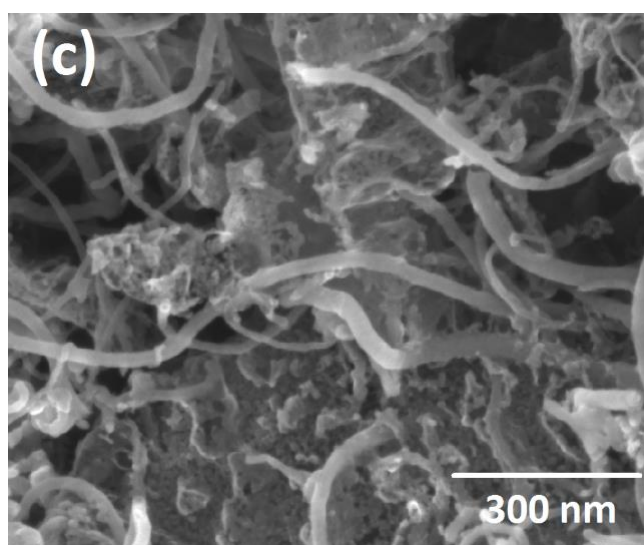
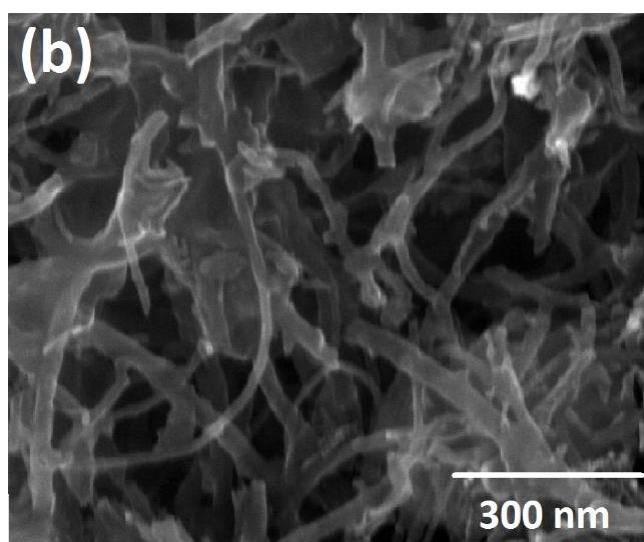
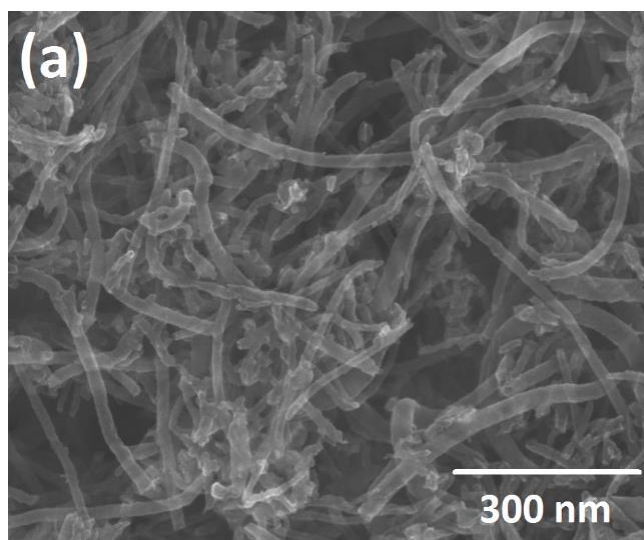
Modifitseeritud elektroodide pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati kõrglahutusega skaneerivat elektronmikroskoopi (HR-SEM, Helios 600, FEI), SEM (ingl k *scanning electron microscope*). Mõõtmised viidi läbi Tartu Ülikooli Füüsikainstituudis. Uuringu jaoks valmistati suspensioon isopropanoolis ( $1 \text{ mg cm}^{-3}$ ) ning kanti see 10  $\mu\text{l}$  kaupa poleeritud klaassüsinikketastele seni, kuni kogu klaassüsiniku pind oli katalüsaatormaterjaliga kaetud.

Pürolüüsitud MnPc/MWCNT, CuPc/MWCNT ja LiPc/MWCNT katalüsaatorite pinna elementkoostist uuriti röntgenfotoelektronspektroskoopia meetodil (ingl k *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS). Katalüsaatormaterjalide XPS uuringu jaoks disperseeriti materjale isopropanoolis (valmistati suspensioon  $1 \text{ mg cm}^{-3}$ ) ning kanti klaassüsinikplaadile ( $1,1 \times 1,1 \text{ cm}$ ) ning solvendil lasti õhu käes aurustuda. XPS mõõtmised viidi läbi SCIENTA SES-100 spektromeetriga, mis kasutas mitte-monokromatiseeritud Mg K $\alpha$  röntgenkiirguse allikat (pealelangeva kiire energia  $1253,6 \text{ eV}$ ), nurk  $90^\circ$  ja allika võimsus  $300 \text{ W}$ . Analüüsikambri rõhk oli madalam kui  $10^{-9}$  torri.

## **4. TULEMUSED JA ARUTELU**

### **4.1. MnPc, CuPc ja LiPc modifitseeritud MWCNT proovide pinnamorfoloogia ja elementkoostise uuringud**

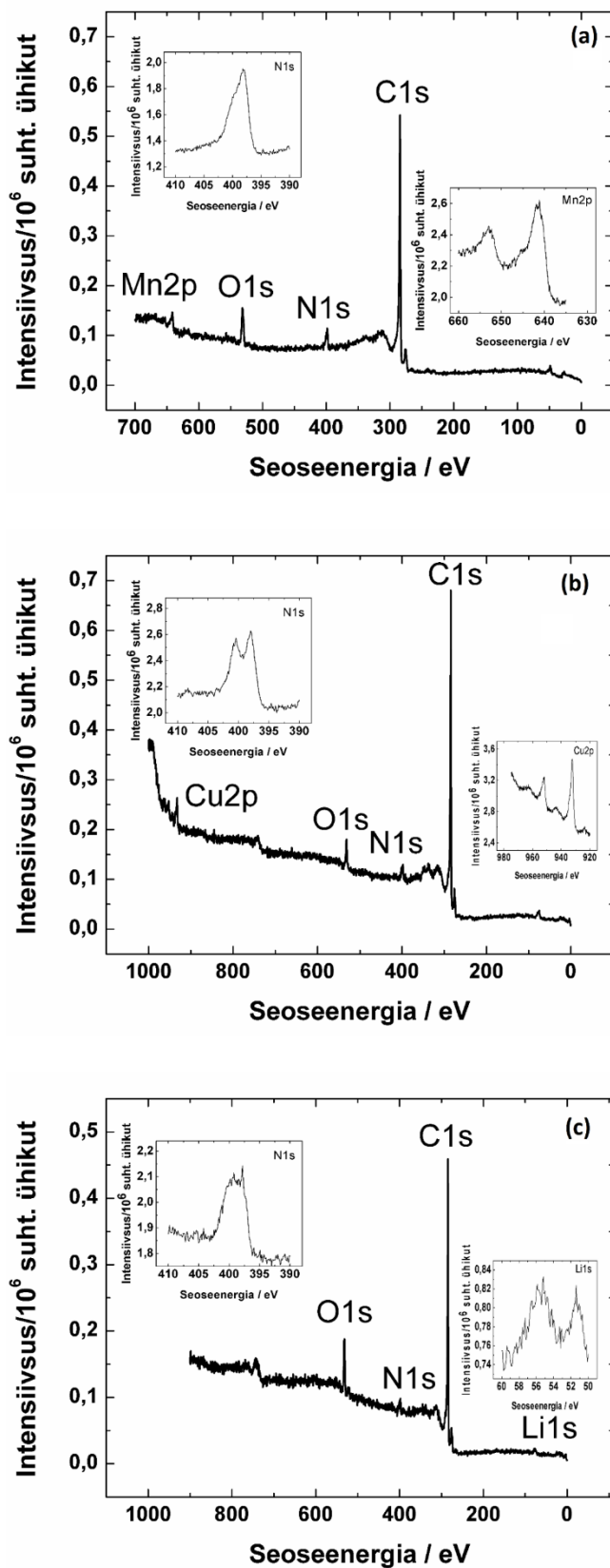
Mangaan-, vask- ja diliitiumftalotsüaniiniga modifitseeritud mitmeseinaliste süsiniknanotorude pinnamorfoloogia visualiseerimiseks kasutati kõrglahutusega skaneerivat elektronmikroskoopi. Joonisel 3a on toodud klaassüsiniksilindrile kantud mangaanftalotsüaniiniga modifitseeritud mitmeseinaliste nanotorude SEM mikrofoto. Fotolt on näha, et mangaanftalotsüaniin on ühtlaselt jaotunud mitmeseinaliste süsiniknanotorude pinnal, puuduvad metalliosakeste ja süsiniknanotorude aglomeraadid. Siiski on võimalik leida süsiniknanotorude seintelt vaevumärgatavalt väikeseid nanoosakesi. Joonisel 3b on toodud vaskftalotsüaniiniga modifitseeritud mitmeseinaliste süsiniknanotorude SEM mikrofoto. CuPc/MWCNT proovi pind on kaetud suuremate metalliosakestega. Joonisel 3c on toodud diliitiumftalotsüaniiniga modifitseeritud mitmeseinaliste nanotorude SEM mikrofoto, millel on näha suuremaid amorfse süsiniku vorme.



**Joonis 3.** Kõrglahutusega skaneeriva elektronmikroskoobiga tehtud mikrofotod (a) MnPc/MWCNT, (b) CuPc/MWCNT ja (c) LiPc/MWCNT katalüsaatoritest.

Katalüsaatormaterjalide pinna elementkoostise uurimiseks kasutati röntgenfotoelektronspektroskoopia (XPS) meetodit. 800 °C juures pürolüüsitud MnPc/MWCNT, CuPc/MWCNT ja LiPc/MWCNT katalüsaatorite XPS spektrid on toodud joonisel 4. Kõigi uuritud katalüsaatormaterjalide puhul on selgelt eristatavad neli XPS piiki, mis vastavad süsinikule, süsiniku satelliitpiigile, hapnikule ja lämmastikule. Hapnikupiik on seotud mitmeseinaliste süsiniknanotorudega ja see on põhjustatud paljude erinevate süsinik-hapnik funktsionaalrühmade olemasolust süsiniknanotorude pinnal. Lähedaste seoseenergiate tõttu on O1s piigi puhul erinevate funktsionaalrühmade kindlakstegemine keeruline, kuid erinevad teadustööd on näidanud, et mitmeseinaliste süsiniknanotorude pinnal võib leida kinoon- ja karboksüülrühmasid [63,64]. Kõigi katalüsaatormaterjalide XPS spekter N1s piirkonnas koosneb kolmest piigist: püridiinne lämmastikupiik, mis on selgesti näha 398,6 eV juures, teine piik kõrgema seoseenergia juures kuulub pürroolsele lämmastikule ning asub 400 eV kandis, grafiitset lämmastikupiiki on näha 401 eV juures. Sarnaselt O1s spektrile on N1s spektri täpne interpreteerimine sarnaste seoseenergiate tõttu suhteliselt keeruline. Joonisel 4a toodud MnPc/MWCNT N1s spekter läheb kokku Dominguez'e jt poolt saadud tulemustega sarnase katalüsaatori kohta [54]. CuPc/MWCNT spektritele sarnaseid XPS analüüsi tulemusi on saanud ka Ding jt [65]. LiPc/MWCNT spektrid on toodud joonisel 4c. Kõigi katalüsaatormaterjalide XPS spektrite puhul on näha ka metalli piike, mis tähendab, et katalüsaatori pinnal on piisav kogus metalli. On leitud, et metalli olemasolu katalüsaatori pinnal hõlbustab lämmastiku liitumist grafiitsele süsinikstruktuurile pürolüüsi käigus [66].

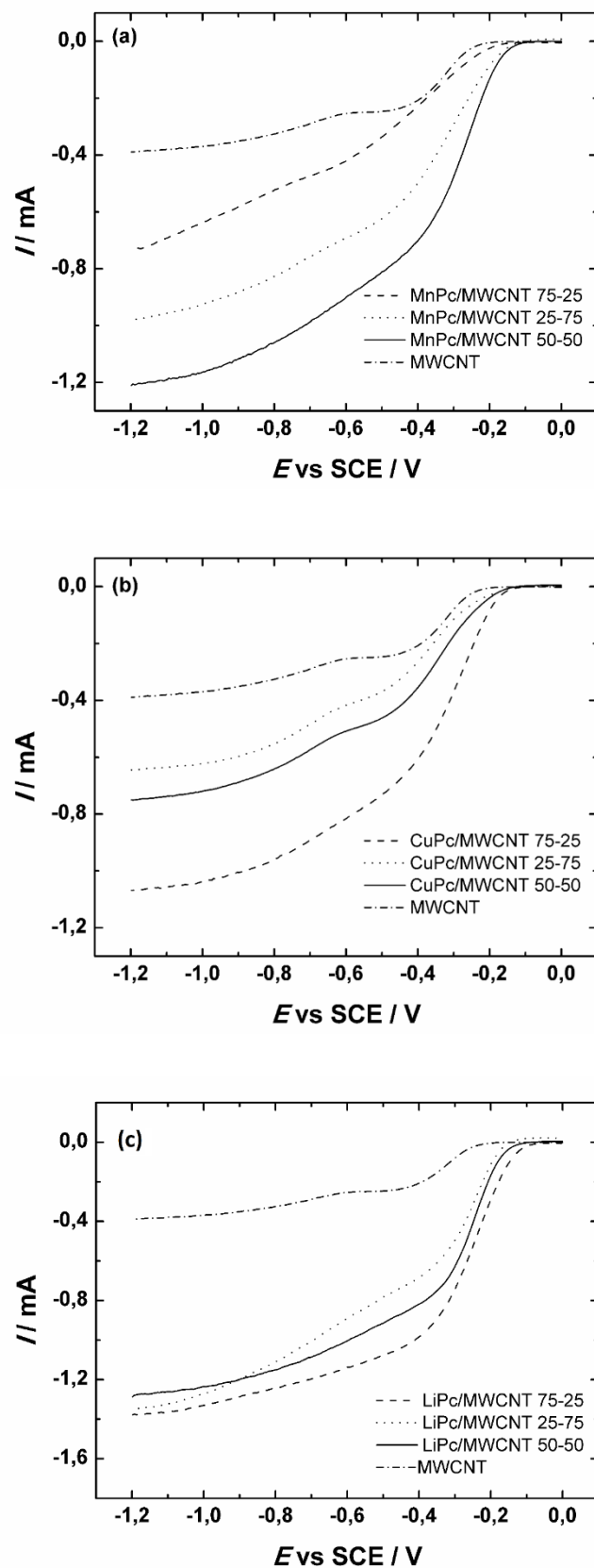




**Joonis 4.** Katalüsaatormaterjalide XPS spektrid: (a) MnPc/MWCNT, (b) CuPc/MWCNT ja (c) LiPc/MWCNT. Sisepaigutatud joonistel on vastavate materjalide N1s ja Mn2p/Cu2p/Li1s kõrglahutusega spektrid.

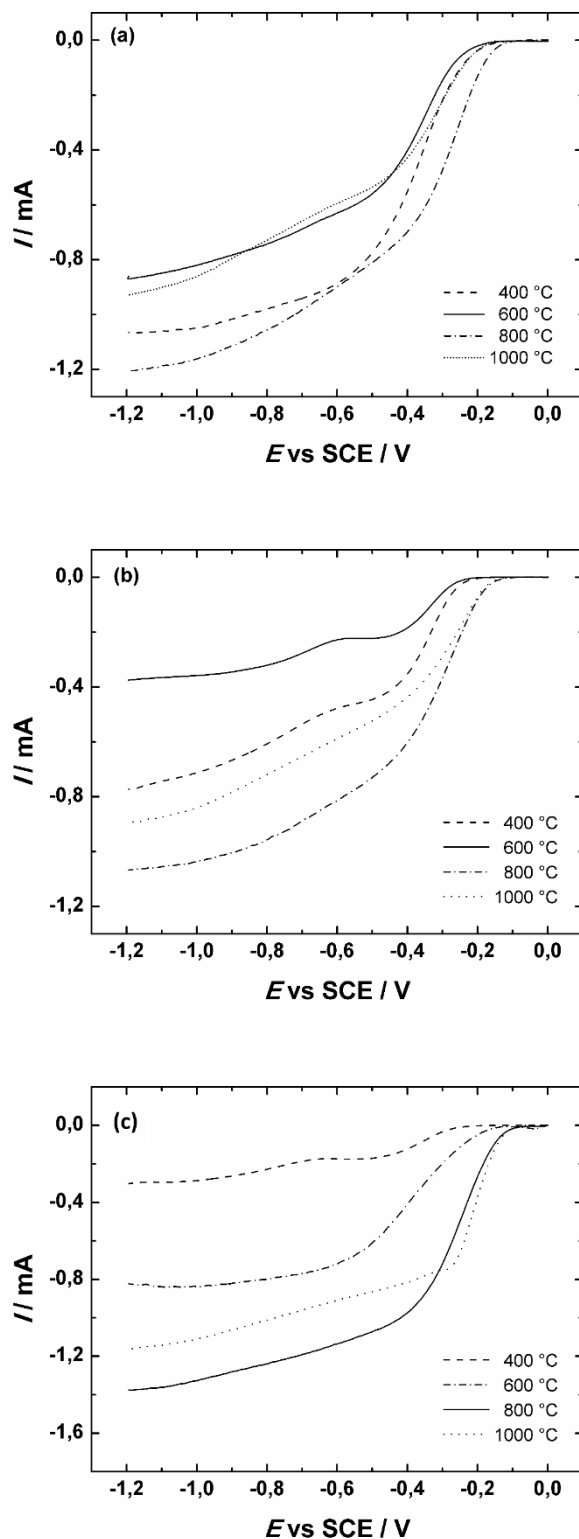
#### **4.2. Hapniku redutseerumine vask-, mangaan- ja diliitiumftalotsüaniiniga modifitseeritud elektroodidel aluselises keskkonnas**

Esmalt varieeriti pürolüüsi teostamisel metall-ftalotsüaniinide ja mitmeseinaliste nanotorude massisuhet. Pöörleva ketaselektroodi eksperimendid viidi läbi MnPc/MWCNT, CuPc/MWCNT ja LiPc/MWCNT-dega modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel, et uurida erinevate suhete mõju hapniku elektrokeemilisele redutseerumisele. Joonisel 5 on toodud erinevate katalüsaatoritega modifitseeritud klaassüsinikelektroodide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad. MnPc/MWCNT, CuPc/MWCNT ja LiPc/MWCNT pürolüüsi erinevate suhetel (massisuhe vastavalt 75-25; 50-50; 75-25) 800 °C juures. RDE eksperimendid viidi läbi hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH lahuses ja joonisel olevad I-E kõverad on toodud pöörlemiskiirusel 1900 p min<sup>-1</sup>. Pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud tulemused näitavad, et MnPc/MWCNT katalüsaatori jaoks on optimaalne MnPc ja MWCNT suhte massiprotsentides 50-50, CuPc/MWCNT jaoks leiti, et parim suhe on 25% MWCNT ja 75% CuPc ning LiPc/MWCNT puhul on parim suhe samuti 75-25.



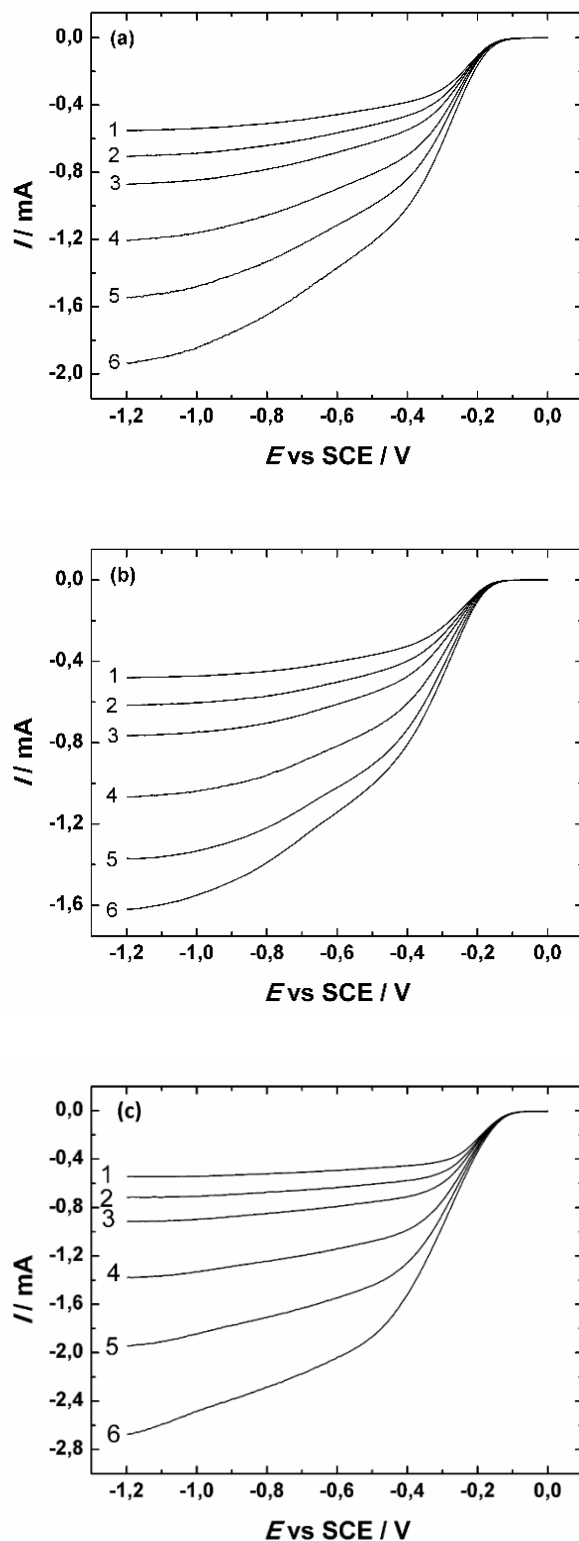
**Joonis 5.** Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverate võrdlus: (a) MnPc/MWCNT, (b) CuPc/MWCNT ja (c) LiPc/MWCNT-ga modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel  $\text{O}_2$ -küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\omega = 1900 \text{ min}^{-1}$ .

Joonisel 6 on toodud erinevatel temperatuuridel pürolüüsitud (a) MnPc/MWCNT (suhe 50-50), (b) CuPc/MWCNT (suhe 75-25) ja (c) LiPc/MWCNT (suhe 75-25) katalüsaatormaterjalide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad. Nagu jooniselt näha, siis kõigi katalüsaatormaterjalide jaoks on parim pürolüüsitemperatuur 800 °C. Katalüsaatorite aktiivsus kasvab märgatavalt pürolüüsitemperatuuri tõusmisel kuni 800 °C-ni. Kõigi kolme katalüsaatori puhul nihkub hapniku redutseerumise poollainepotentsiaal ( $E_{1/2}$ ) võrreldes modifitseerimata mitmeseinaliste süsiniknanotorudega positiivses suunas rohkem kui 100 mV, sarnane nihe on vaadeldav ka lainealguspotentsiaalile. 800 °C juures pürolüüsitud metall-makrotsükliliste ühendite elektrokatalüütilist aktiivsust seostatakse sageli metall-lämmastik rühmade ja püridiinsete lämmastikurühmadega, mis moodustuvad just nimelt antud temperatuuri juures [11,67]. Lämmastikrühmade hapniku elektrokeemilise redutseerumise aktiivsus on tõestatud ka süsinikmaterjalide dopeerimisel lämmastikuga [68,69]. Temperatuuri edasine tõusmine kuni 1000 °C-ni toob kaasa hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsuse languse. Välja on pakutud, et elektrokatalüütiliselt aktiivsed tsentrid hakkavad kõrgemal temperatuuril lagunema ning moodustama metallilisi osakesi või muunduma metallkarbiidideks, mis on aluselises keskkonnas väiksema elektrokatalüütilise aktiivsusega [65]. Samuti on leitud, et kõrgematel temperatuuridel väheneb elektrokatalüütiliselt aktiivsete püridiinsete rühmade hulk.



**Joonis 6.** Hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverad erinevatel temperatuuridel pürolüüsitud (a) MnPc/MWCNT (suhe 50-50), (b) CuPc/MWCNT (suhe 75-25) ja (c) LiPc/MWCNT (suhe 75-25) katalüsaatormaterjalidel klaassüsinikeleetroodidel O<sub>2</sub>-küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$ .

Katalüsaatormaterjalide (a) MnPc/MWCNT (suhe 50-50, pürolüüsitud 800 °C juures), (b) CuPc/MWCNT (suhe 75-25, pürolüüsitud 800 °C juures) ja (c) LiPc/MWCNT (suhe 75-25, pürolüüsitud 800 °C juures) hapniku redutseerumisreaktsiooni polarisatsioonikõverad on toodud joonisel 7. RDE tulemused on antud kolme kõige kõrgema elektrokatalüütilise aktiivsusega katalüsaatormaterjali kohta. Joonistelt on näha, et piirilised difusioonivoolud kasvavad pöörlemiskiiruse tõstmisel ning hapniku redutseerumislaine alguspotentsiaal sama katalüsaatori puhul erinevatel pöörlemiskiirustel on peaaegu konstantne. See tähendab, et katalüsaatormaterjal püsib hästi elektroodil ja elektrokeemiliste mõõtmiste ajal ei toimu olulisi aktiivsuse muutusi. Hapniku redutseerumislaine alguspotentsiaal MnPc/MWCNT katalüsaatori puhul on -0,08 V, CuPc/MWCNT korral -0,11 V ja LiPc/MWCNT puhul samuti -0,08 V juures. MnPc/MWCNT ja CuPc/MWCNT materjalidega saadud tulemused on sarnased ja isegi natuke paremad võrreldes väärtustega, mis on avaldatud teiste tööühmade poolt, kes on uurinud MnPc ja CuPc katalüsaatoreid Vulcan XC-72R süsinikkandjal [50,51,57]. Pürolüüsitud MnPc/MWCNT materjali elektrokatalüütiline aktiivsus on isegi veidi parem, kui varasemalt uuritud CoPc/MWCNT ja FePc/MWCNT katalüsaatoritel [70]. CuPc/MWCNT katalüsaatori puhul võib joonisel 7b täheldada teise hapniku redutseerumislaine tekkimist, mis algab kõrgematel negatiivsetel potentsiaalidel ( $E < -0,65$  V). See on eriti selgesti märgatav kõrgematel pöörlemiskiirustel. Aluselises keskkonnas on selline laine süsinikmaterjalide puhul tavaline ja langeb kokku ka varasemalt saadud tulemustega [71]. Eellaine vastavas potentsiaalivahemikus on seotud hapnikkussaldavate rühmadega dopeerimata süsinikmaterjalide pinnal, milleks on peamiselt kinooni-tüüpi funktsionaalrühmad [72].



**Joonis 7.** Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad (a) MnPc/MWCNT (suhe 50-50), (b) CuPc/MWCNT (suhe 75-25) ja (c) LiPc/MWCNT (suhe 75-25) katalüsaatormaterjalidega modifitseeritud elektroodidel klaassüsinikelektroodidel  $\text{O}_2$ -küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\omega$ : (1) 360; (2) 610; (3) 960; (4) 1900; (5) 3100; (6) 4600  $\text{p min}^{-1}$ .

CuPc/MWCNT, eriti aga MnPc/MWCNT katalüsaatori kõrge redutseerumisvool on ilmselt põhjustatud elektrokatalüütiliselt aktiivsete rühmade moodustumise tõttu 700-950 °C juures. Ladouceur jt on näiteks leidnud, et 800 °C juures pürolüüsitud CoPc/Vulcan XC-72 katalüsaatori elektrokatalüütiline aktiivsus on kaks korda kõrgem võrreldes pürolüüsimate katalüsaatormaterjaliga [73,74].

RDE andmeid analüüsiti ja üleminevate elektronide arv ( $n$ ) arvutati Koutecky-Levichi (K-L) võrrandist:

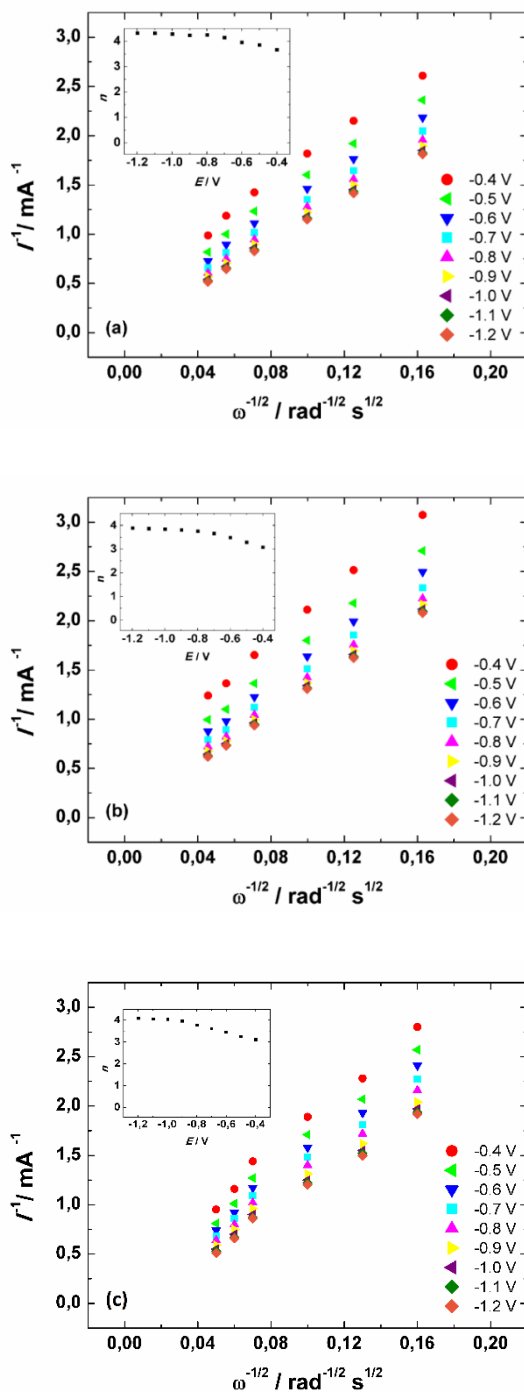
$$\frac{1}{I} = \frac{1}{I_k} + \frac{1}{I_d} = -\frac{1}{nFAkc_{O_2}^b} - \frac{1}{0,62nFAD_{O_2}^{2/3}\nu^{-1/6}c_{O_2}^b\omega^{1/2}} \quad (13)$$

$I$  – mõõdetud vool,  $I_k$  – kineetiline vool,  $I_d$  – piiriline difusioonivool,  $F$  – Faraday konstant ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $A$  – elektroodi geomeetiline pindala ( $0,2 \text{ cm}^2$ ),  $k$  – hapniku redutseerumise kiiruskonstant,  $\omega$  – elektroodi pöörlemiskiirus ( $\text{rad s}^{-1}$ ),  $D_{O_2}$  – hapniku difusioonikoefitsient ( $1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [75],  $c_{O_2}^b$  – hapniku kontsentratsioon  $0,1 \text{ M KOH}$  lahuses ( $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ ) [75],  $\nu$  – lahuse kinemaatiline viskoossus ( $0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) [76].

Joonisel 8 on toodud K-L sõltuvused, mis on saadud MnPc/MWCNT (suhe 50-50), CuPc/MWCNT (suhe 75-25) ja LiPc/MWCNT (suhe 75-25) modifitseeritud elektroodide hapniku redutseerumise pöörlevketaselektroodi andmetest erinevatel pöörlemiskiirustel  $0,1 \text{ M KOH}$  lahuses (eksperimentaalsed andmed on esitatud joonisel 7). Ekstrapoleeritud K-L sirged lõikuvad teljega nulli lähedal, mis näitab, et hapniku redutseerumisprotsess on kõrgematel negatiivsematel potentsiaalidel peaaegu täielikult difusiooni poolt limiteeritud ning positiivsematel potentsiaalidel kontrollib protsessi segakineetika. Joonise 8a sisemine joonis näitab üleminevate elektronide arvu  $n$  (arvutatud K-L võrrandist erinevatel potentsiaalidel). MnPc/MWCNT puhul on madalatel positiivsematel potentsiaalidel ( $E > -0,6 \text{ V}$ )  $n$  väärtus ligikaudu 3,5 ja negatiivsematel potentsiaalidel küündib 4-ni. Hinnanguliselt toimub negatiivsematel potentsiaalidel kui  $-0,6 \text{ V}$  vaid 4-elektroniline hapniku elektrokeemiline redutseerumine. See on kooskõlas varasemalt saadud tulemustega, kus on leitud, et hapniku elektrokeemiline redutseerumine MnPc/C katalüsaatoritel aluselises keskkonnas toimub peamiselt 4-elektronilise reaktsioonitee kaudu [50,77]. Joonisel 8b on toodud andmed CuPc/MWCNT (suhe 50-50) kohta ja selle katalüsaatori puhul on näha sarnast käitumist nagu MnPc/MWCNT puhul, ainult  $n$  väärtus jõuab neljani negatiivsematel potentsiaalidel ( $E < -0,8 \text{ V}$ ). Joonisel 8c on toodud K-L analüüsi tulemused LiPc/MWCNT (suhe 75-25) katalüsaatori

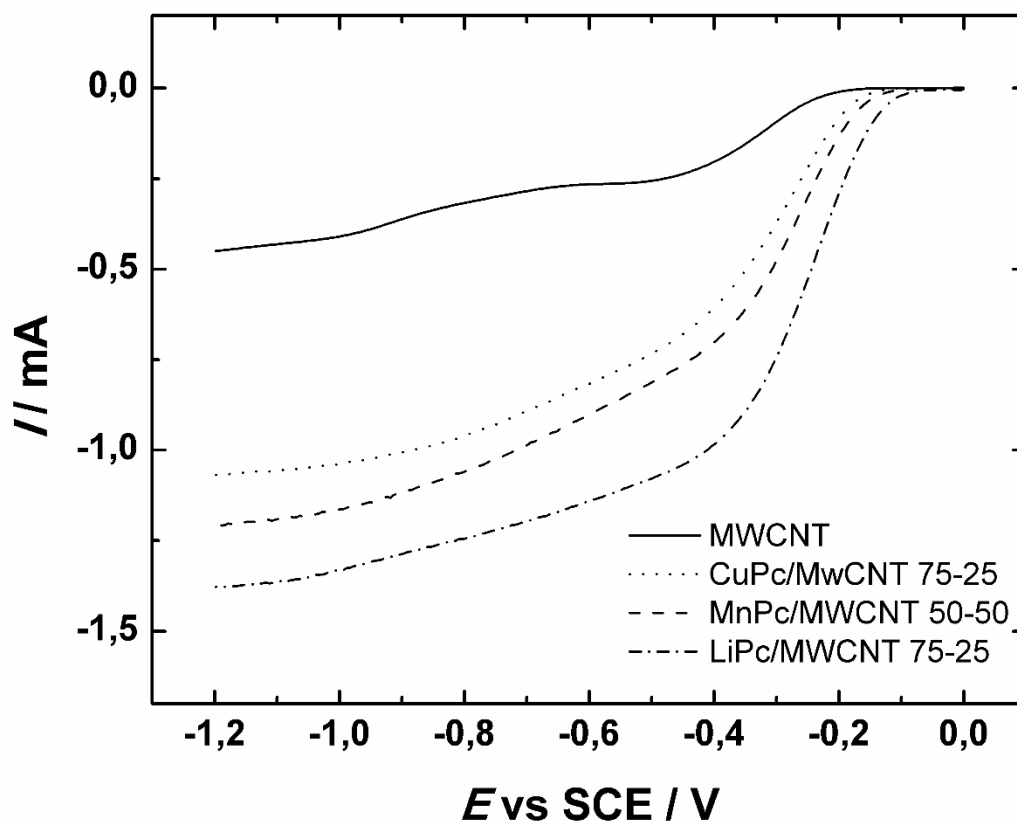


kohta. Jooniselt on näha, et  $n$  väärtus jõuab 4-ni ( $E \sim -0,9$  V) juures ning positiivsematel potentsiaalidel langeb üleminevate elektronide arv 3-ni.



**Joonis 8.** Hapniku redutseerumisreaktsiooni Koutecky-Levich'i sõltuvused (a) MnPc/MWCNT (suhe 50-50), (b) CuPc/MWCNT (suhe 75-25) ja (c) LiPc/MWCNT (suhe 75-25) modifitseeritud elektroodidel 0,1 M KOH lahuses erinevatel potentsiaalidel. Katalüsaatormaterjale pürolüüsi 800 °C juures. Sisemine joonis näitab antud üleminevate elektronide arvu sõltuvust potentsiaalst.

Joonisel 9 on toodud hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad konstantsel elektroodi pöörlemiskiirusel ( $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$ ) kõige aktiivsemate katalüsaatormaterjalidega modifitseeritud klaassüsinikelektroodide korral (MnPc/MWCNT, suhe 50-50, pürolüüsitud  $800^\circ\text{C}$ , CuPc/MWCNT, suhe 75-25, pürolüüsitud  $800^\circ\text{C}$  juures, LiPc/MWCNT, suhe 75-25, pürolüüsitud  $800^\circ\text{C}$  juures). Võrdlusemomendi loomiseks on toodud ka puhaste nanotorudega modifitseeritud klaassüsinikelektroodide hapniku redutseerumise polarisatsioonikõver. Nagu jooniselt näha, siis on modifitseerimata mitmeseinaliste süsiniknanotorude hapniku redutseerumislaine alguspotsentsiaal oluliselt negatiivsem kui MnPc, CuPc ja LiPc-ga modifitseeritud MWCNT-de puhul. MnPc/MWCNT materjali puhul nihkus laine alguspotsentsiaal ligemale  $0,1 \text{ V}$  positiivses suunas ja redutseerumisvoolu väärtus pöörlemiskiirusel  $1900 \text{ p min}^{-1}$  on peaaegu  $0,8 \text{ mA}$  kõrgem võrreldes modifitseerimata süsiniknanotorudega. CuPc/MWCNT-ga modifitseeritud klaassüsinikelektroodi polarisatsioonikõverad erinevad ainult pisut MnPc/MWCNT-ga modifitseeritud elektroodidest, lainealguspotsentsiaal on nihkunud negatiivsemaks ja voolu väärtus on  $1900 \text{ p min}^{-1}$  juures ainult  $0,15 \text{ mA}$  madalam. Kõik see näitab, et hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsus on peamiselt määratud mitmeseinalistele nanotorudele lisatud metall-ftalotsüaniinide katalüütiliselt aktiivsete tsentrite tekkega MWCNT-de pinnal pürolüüsi käigus. Siiski on MnPc/MWCNT ja CuPc/MWCNT katalüütilistes aktiivsustes silmnähtavaid erinevusi, mida võiks seletada metall-ftalotsüaniinide tsentraalsete metalliaatomite erinevusega ja paremate  $\pi$ - $\pi$  interaktsioonide olemasoluga mangaanftalotsüaniini ja mitmeseinaliste süsiniknanotorude vahel [78]. MnPc/MWCNT ja molekulaarse hapniku vaheline interaktsioon on eelistatum kui CuPc/MWCNT ja  $\text{O}_2$  vaheline interaktsioon, seda energia erinevuste tõttu tsentraalsete metalliaatomite d-orbitaalide vahel. Zagal on leidnud, et kõrgeimat hapniku redutseerumisreaktsiooni elektrokatalüütilist aktiivsust võib oodata metall-ftalotsüaniinide puhul, mille tsentraalne aatom on metallioon, mis saab pöördvalt seostuda nii  $\text{HO}^-$  kui ka hapnikuga [79]. LiPc/MWCNT puhul nihkus laine alguspotsentsiaal isegi veidi rohkem positiivsemas suunas kui MnPc/MWCNT katalüsaatori laine alguspotsentsiaal ning redutseerumisvoolu väärtus pöörlemiskiirusel  $1900 \text{ p min}^{-1}$  on peaaegu  $1 \text{ mA}$  kõrgem võrreldes modifitseerimata süsiniknanotorudega.

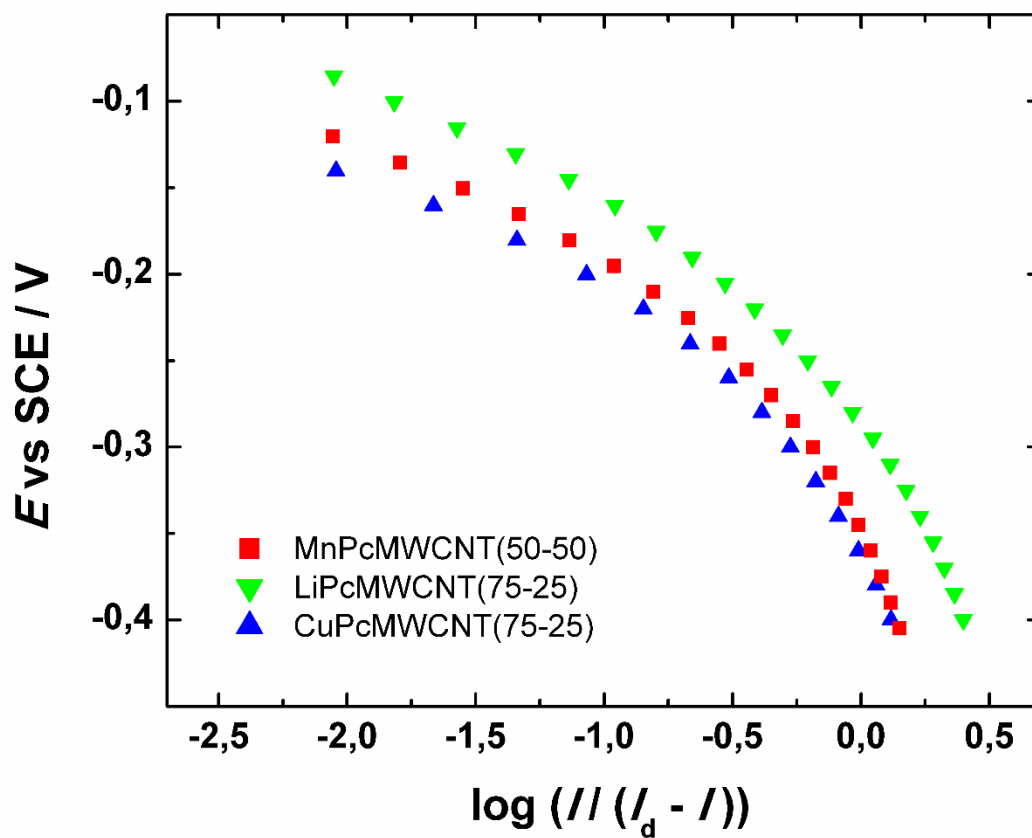


**Joonis 9.** Hapniku redutseerumise polarisatsioonikõverad erinevate katalüsaatormaterjalidega (pürolüüsitud 800 °C) modifitseeritud klaassüsinikelektroodidel O<sub>2</sub>-küllastatud 0,1 M KOH lahuses.  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $\omega = 1900 \text{ p min}^{-1}$ .

RDE eksperimentide tulemuste põhjal võib öelda, et erinevatel temperatuuridel pürolüüsitud katalüsaatormaterjalidest näitasid kõige paremat aktiivsust hapniku elektrokeemilisel redutseerumisel materjalid, mida pürolüüsiti 800 °C juures. On leitud, et saavutatud elektrokatalüütiline aktiivsus võib olla seotud püridiinse lämmastiku tekkega 800 °C juures [80]. Samuti on tõestatud, et katoodil toimuva hapniku redutseerumisreaktsiooni katalüütiline aktiivsus pole seotud ainult metall-makrotsükli ühendi metallitsentriga, antud juhul siis Mn, Cu või Li-ga, sest tsentraalsed metalliaatomid mängivad väikest rolli hapniku redutseerumisreaktsioonis aluselises keskkonnas [81]. Kuigi on leitud, et süsinikkandjal siirdemetalli nanoosakesed pole seotud katalüsaatori aktiivsusega ja lämmastik ei ole sageli hapniku redutseerumisreaktsioonis katalüütiliselt aktiivne, siis need kaks rühma koos moodustavad katalüütiliselt väga aktiivse hapniku elektrokeemilise redutseerumise tsentri ning seda on näidanud ka antud töös saadud tulemused. MnPc ja CuPc põhinevate katalüsaatormaterjalide tähtsus hapniku redutseerumisreaktsioonis on kõrgelt hinnatud

[51,82] ja käesolevas töös saadud tulemused annavad täiendavat teavet antud materjalide elektrokatalüütiliste omaduste kohta. LiPc-ga modifitseeritud süsinikmaterjalide elektrokatalüütilist aktiivsust pole aluselises keskkonnas aga seniajani üldse uuritud. Selles töös teostatud elektrokeemilised mõõtmised näitavad, et leelismetalliga seotud metall-makrotsüklil põhinev katalüsaator omab isegi kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust kui siirdemetallidega seotud metall-makrotsüklitel põhinevad. Saadud tulemused on väga uudsed ning kogu teadusharu lõikes olulise tähendusega. Seda enam tuleks uurida ka lisaks siirdemetallidega seotud metall-makrotsüklilistele ühenditele ka leelismetalle sisaldavaid makrotsüklilisi ühendeid.

Saadud andmete põhjal koostati ka Tafeli sõltuvuse graafikud, et anda parem ülevaade hapniku elektrokeemilise redutseerumise kineetikast. Üleüldiselt võib hapniku redutseerumise reaktsioonis pidada kõige tähtsamaks hapniku adsorptsiooni MnPc/MWCNT, CuPc/MWCNT ja LiPc/MWCNT katalüsaatorite pindadele. On leitud, et plaatinal põhinevate katalüsaatormaterjalide puhul toimub hapniku adsorptsioon kas Temkini või Langmuiri isotermi järgi. Temkini isotermi puhul on Tafeli tõus  $-60 \text{ mV dec}^{-1}$  ja Langmuiri puhul  $-120 \text{ mV dec}^{-1}$  [83]. Joonisel 10 on toodud katalüsaatormaterjalide (MnPc/MWCNT (suhe 50-50), CuPc/MWCNT (suhe 75-25) ja LiPc/MWCNT (suhe 75-25), kõik materjalid pürolüüsitud  $800^\circ\text{C}$  juures) Tafeli sõltuvuse graafikud, mis on saadud andmetest, mis on esitatud joonisel 9. Madalate vooluväärtuste juures on Tafeli tõusu väärtus MnPc/MWCNT jaoks  $-65 \text{ mV dec}^{-1}$ , kõrgematel vooluväärtustel  $-140 \text{ mV dec}^{-1}$ . See on veidi madalam, kui on varasemalt leitud MnPc/Vulcan XC-72R katalüsaatormaterjali puhul [51]. CuPc/MWCNT puhul on Tafeli tõusu väärtused vastavalt  $-50$  ja  $-126 \text{ mV dec}^{-1}$ . Sarnaseid Tafeli tõusu väärtusi on saadud ka teistel metall-makrotsüklitega modifitseeritud nanosüsinikmaterjalidel [42]. LiPc/MWCNT Tafeli tõusu väärtused on vastavalt  $-80$  ja  $-155 \text{ mV dec}^{-1}$ .



**Joonis 10.** Hapniku redutseerumise Tafeli sõltuvused MnPc/MWCNT, CuPc/MWCNT ja LiPc/MWCNT katalüsaatoritel 0,1 M KOH lahuses. Joonis on saadud andmetest, mis on esitatud joonisel 9.

## KOKKUVÕTE

Bakalaureusetöös uuriti hapniku elektrokeemilist redutseerumist kolme erineva metall-ftalotsüaniiniga modifitseeritud mitmeseinalistel süsiniknanotorudel aluselises keskkonnas. Elektrokeemiliste mõõtmiste tarvis pürolüüsiiti kõiki katalüsaatormaterjale (MnPc/MWCNT, CuPc/MWCNT, LiPc/MWCNT) esmalt erinevatel massisuhetel 800 °C juures. Pärast seda pürolüüsiiti 800 °C juures parimat elektrokatalüütilist aktiivsust näidanud massisuhetega katalüsaatoreid ka erinevatel temperatuuridel, et uurida temperatuuri mõju nende materjalide elektrokatalüütilisele aktiivsusele. Need uuringud näitasid, et kõrgeim aktiivsus saavutati siis, kui katalüsaatormaterjale pürolüüsiiti temperatuuril 800 °C. Klaassüsinikelektroode modifitseeriti katalüsaatormaterjalidest valmistatud suspensioonidega, mis sisaldasid ka Tokuyama OH<sup>-</sup> ionomeeri AS-04. Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi rakendades pöörleva ketaselektroodi meetodit 0,1 M KOH lahuses. Metall-ftalotsüaniinidega modifitseeritud MWCNT-de hapniku elektrokeemilise redutseerumise lainealguspotentsiaal nihkus võrreldes modifitseerimata MWCNT-dega positiivsemas suunas ~0,1 V. See näitab selgelt nanotorude modifitseerimise efektiivsust hapniku elektrokatalüütilise redutseerumise puhul. Koutecky–Levich analüüs näitas, et hapniku redutseerumise protsess on kõrgematel negatiivsetel potentsiaalidel peaaegu täielikult difusiooni poolt limiteeritud ning positiivsematel potentsiaalidel kontrollib protsessi segakineetika. Kõigil katalüsaatormaterjalidel jõudis  $n$  4-ni suhteliselt negatiivsetel potentsiaalidel, kus domineerib hapniku otsene redutseerumine veeks. Katalüsaatormaterjalide pinnamorfoloogiat uuriti skaneeriva elektronmikroskoobi abil. SEM mikrofotod näitasid, et MnPc on ühtlaselt MWCNT-de pinnal jaotunud, kuid CuPc puhul võis näha metalliosakesi. Elementkoostise uurimiseks rakendati röntgenfotoelektronspektroskoopia meetodit. Kõigi katalüsaatormaterjalide pinnal võis eristada erinevaid lämmastikuvorme. Lisaks sellele oli kõigi katalüsaatorite XPS spektrites ka selgesti eristatav metallipiik. Metalli olemasolu hõlbustab lämmastiku liitumist MWCNT-dele. Teostatud eksperimendid näitavad, et kolmest katalüsaatormaterjalist on kõige aktiivsemad LiPc-ga modifitseeritud mitmeseinalised süsiniknanotorud.

## **Electrochemical reduction of oxygen on multi-walled carbon nanotubes modified with metallo-phthalocyanines**

Kätlin Kaare

### **SUMMARY**

In this work the electrochemical reduction of oxygen was studied on multi-walled carbon nanotubes modified with three different metallo-phthalocyanines in alkaline media. For the electrochemical measurements all of the three catalyst materials (MnPc/MWCNT, CuPc/MWCNT and LiPc/MWCNT) with different mass ratios were pyrolyzed at 800 °C. After that the catalyst materials with the best ratio in terms of catalytic activity were heat-treated at different temperatures to investigate the effect of temperature on these catalyst materials. This showed that the highest electrocatalytic activity was achieved when the catalyst materials were pyrolyzed at 800 °C. Glassy carbon electrodes were modified with suspensions made from catalyst materials, all the suspensions contained Tokuyama OH<sup>-</sup> ionomer AS-04. Electrochemical measurements were carried out in 0.1 M KOH solution using the rotating disk electrode method. Oxygen reduction onset potential on MWCNTs modified with metallo-phthalocyanines shifted positive ~0.1 V compared to unmodified MWCNTs. This shows clearly the efficiency of nanotube modification towards oxygen reduction reaction. Koutecky–Levich analysis showed that the process of O<sub>2</sub> reduction is almost entirely under diffusion control at higher negative potentials. At more positive potentials, the process is under mixed kinetic-diffusion control. For all the catalyst materials 4-electron pathway was observed at higher negative potentials and oxygen is directly reduced to water. Surface morphology of the catalyst materials was examined by scanning electron microscope. SEM images showed that MnPc is evenly dispersed on the surface of MWCNTs, while on the surface of MWCNTs modified with CuPc metal particles can be observed. The surface composition of the catalysts was analysed using X-ray photoelectron spectroscopy. Different forms of nitrogen were distinguished and it was possible to see metal peaks on all the catalyst materials, which facilitates nitrogen integration on to MWCNTs. Experiments showed that out of the three tested metallo-phthalocyanine modified MWCNT materials the LiPc-based catalyst was the most active.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] C. Song, J. Zhang, Electrocatalytic oxygen reduction reaction, in: PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications, J. Zhang (Ed.), Springer, London, 2008: pp. 89–134.
- [2] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li–O<sub>2</sub> and Li–S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.* 11 (2011) 19–29.
- [3] M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz, Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Rev.* 116 (2016) 3594–3657.
- [4] L. Carrette, K.A. Friedrich, U. Stimming, Fuel Cells: Principles, types, fuels, and applications, *ChemPhysChem* 1 (2000) 162–193.
- [5] R. Adžić, Recent advances in the kinetics of oxygen reduction, in: *Electrocatalysis*, J. Lipkowski, P.N. Ross (Eds.), Wiley-VCH, New York, 1998: pp. 197–242.
- [6] E. Yeager, Electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction, *Electrochim. Acta* 29 (1984) 1527–1537.
- [7] M.R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, Oxygen electrochemistry, in: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, B.E. Conway, J.O'M. Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White (Eds.), Vol. 7, Plenum Press, New York, 1983: pp. 301–398.
- [8] E. Antolini, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 1–24.
- [9] X. Zhou, J. Qiao, L. Yang, J. Zhang, A review of graphene-based nanostructural materials for both catalyst supports and metal-free catalysts in PEM fuel cell oxygen reduction reactions, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1–25.
- [10] L. Dai, D.W. Chang, J.-B. Baek, W. Lu, Carbon nanomaterials for advanced energy conversion and storage, *Small* 8 (2012) 1130–1166.
- [11] K. Vignarooban, J. Lin, A. Arvay, S. Kolli, I. Kruusenberg, K. Tammeveski, L. Munukutla, A.M. Kannan, Nano-electrocatalyst materials for low temperature fuel cells: A review, *Chinese J. Catal.* 36 (2015) 458–472.



- [12] I. Kruusenberg, J. Mondal, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen reduction on graphene-supported  $MN_4$  macrocycles in alkaline media, *Electrochem. Commun.* 33 (2013) 18–22.
- [13] E. Lust, K. Vaarmets, J. Nerut, I. Tallo, P. Valk, S. Sepp, E. Härk, Influence of specific surface area and microporosity-mesoporosity of pristine and Pt-nanoclusters modified carbide derived carbon electrodes on the oxygen electroreduction, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 294–303.
- [14] A. Aqel, K.M.M. Abou El-Nour, R.A.A. Ammar, A. Al-Warthan, Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation, *Arab. J. Chem.* 5 (2012) 1–23.
- [15] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58.
- [16] S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* 363 (1993) 603–605.
- [17] I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, The pH-dependence of oxygen reduction on multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrodes, *Carbon* 47 (2009) 651–658.
- [18] L. Liu, Y.-P. Zhu, M. Su, Z.-Y. Yuan, Metal-free carbonaceous materials as promising heterogeneous catalysts, *ChemCatChem* 7 (2015) 2765–2787.
- [19] I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Effect of purification of carbon nanotubes on their electrocatalytic properties for oxygen reduction in acid solution, *Carbon* 49 (2011) 4031–4039.
- [20] B. James, J. Kalinoski, Mass-production cost estimation of automotive fuel cell systems - DOE  $H_2$  Program Review, 2009.
- [21] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 2168–2201.
- [22] Y. Liu, X. Yue, K. Li, J. Qiao, D.P. Wilkinson, J. Zhang, PEM fuel cell electrocatalysts based on transition metal macrocyclic compounds, *Coord. Chem. Rev.* 315 (2016) 153–177.

- [23] M. Shao, *Electrocatalysis in Fuel Cells: A Non- and Low- Platinum Approach*, Springer, London, 2013.
- [24] R. Jasinski, A new fuel cell cathode catalyst, *Nature* 201 (1964) 1212–1213.
- [25] S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.M. Léger, Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: Tolerance to methanol, stability and kinetics, *J. Electroanal. Chem.* 577 (2005) 223–234.
- [26] E. Claude, T. Addou, J.M. Latour, P. Aldebert, A new method for electrochemical screening based on the rotating ring disc electrode and its application to oxygen reduction catalysts, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 57–64.
- [27] G. Lalande, G. Faubert, R. Côté, D. Guay, J.P. Dodelet, L.T. Weng, P. Bertrand, Catalytic activity and stability of heat-treated iron phthalocyanines for the electroreduction of oxygen in polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources* 61 (1996) 227–237.
- [28] X. Li, B.N. Popov, T. Kawahara, H. Yanagi, Non-precious metal catalysts synthesized from precursors of carbon, nitrogen, and transition metal for oxygen reduction in alkaline fuel cells, *J. Power Sources* 196 (2011) 1717–1722.
- [29] H. Kalvelage, A. Mecklenburg, U. Kunz, U. Hoffmann, Electrochemical reduction of oxygen at pyrolyzed iron and cobalt N<sub>4</sub>-chelates on carbon black supports, *Chem. Eng. Technol.* 23 (2000) 803–807.
- [30] V. Bambagioni, C. Bianchini, J. Filippi, A. Lavacchi, W. Oberhauser, A. Marchionni, S. Moneti, F. Vizza, R. Psaro, V. Dal Santo, A. Gallo, S. Recchia, L. Sordelli, Single-site and nanosized Fe–Co electrocatalysts for oxygen reduction: Synthesis, characterization and catalytic performance, *J. Power Sources* 196 (2011) 2519–2529.
- [31] Y. Yuan, J. Ahmed, S. Kim, Polyaniline/carbon black composite-supported iron phthalocyanine as an oxygen reduction catalyst for microbial fuel cells, *J. Power Sources* 196 (2011) 1103–1106.
- [32] Y. Lu, R.G. Reddy, The electrochemical behavior of cobalt phthalocyanine/platinum as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for DMFC, *Electrochim. Acta*

- 52 (2007) 2562–2569.
- [33] J.H. Zagal, F. Bedioui, J.P. Dodelet (Eds.), *N<sub>4</sub>-Macrocyclic Metal Complexes*, Springer, New York, 2006.
  - [34] S.A. Mamuru, K.I. Ozoemena, Heterogeneous electron transfer and oxygen reduction reaction at nanostructured iron(II) phthalocyanine and its MWCNTS nanocomposites, *Electroanalysis* 22 (2010) 985–994.
  - [35] W. Zhang, A.U. Shaikh, E.Y. Tsui, T.M. Swager, Cobalt porphyrin functionalized carbon nanotubes for oxygen reduction, *Chem. Mater.* 21 (2009) 3234–3241.
  - [36] T. Schilling, A. Okunola, J. Masa, W. Schuhmann, M. Bron, Carbon nanotubes modified with electrodeposited metal porphyrins and phenanthrolines for electrocatalytic applications, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 7597–7602.
  - [37] A. Okunola, B. Kowalewska, M. Bron, P.J. Kulesza, W. Schuhmann, Electrocatalytic reduction of oxygen at electropolymerized films of metalloporphyrins deposited onto multi-walled carbon nanotubes, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 1954–1960.
  - [38] Z. Xu, H. Li, G. Cao, Q. Zhang, K. Li, X. Zhao, Electrochemical performance of carbon nanotube-supported cobalt phthalocyanine and its nitrogen-rich derivatives for oxygen reduction, *J. Mol. Catal. A Chem.* 335 (2011) 89–96.
  - [39] A. Morozan, S. Campidelli, A. Filoramo, B. Josselme, S. Palacin, Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction, *Carbon* 49 (2011) 4839–4847.
  - [40] S.K. Kim, S. Jeon, Improved electrocatalytic effect of carbon nanomaterials by covalently anchoring with CoTAPP via diazonium salt reactions, *Electrochem. Commun.* 22 (2012) 141–144.
  - [41] K. Wiesener, N<sub>4</sub>-chelates as electrocatalyst for cathodic oxygen reduction, *Electrochim. Acta* 31 (1986) 1073–1078.
  - [42] Q. He, X. Yang, R. He, A. Bueno-López, H. Miller, X. Ren, W. Yang, B.E. Koel, Electrochemical and spectroscopic study of novel Cu and Fe-based catalysts for oxygen reduction in alkaline media, *J. Power Sources* 213 (2012) 169–179.

- [43] H. Meng, N. Larouche, M. Lefèvre, F. Jaouen, B. Stansfield, J.-P. Dodelet, Iron porphyrin-based cathode catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells: Effect of NH<sub>3</sub> and Ar mixtures as pyrolysis gases on catalytic activity and stability, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6450–6461.
- [44] D.A. Scherson, S.L. Gupta, C. Fierro, E.B. Yeager, M.E. Kordesch, J. Eldridge, R.W. Hoffman, J. Blue, Cobalt tetramethoxyphenyl porphyrin—emission Mossbauer spectroscopy and O<sub>2</sub> reduction electrochemical studies, *Electrochim. Acta* 28 (1983) 1205–1209.
- [45] J.A.R. van Veen, H.A. Colijn, J.F. van Baar, On the effect of a heat treatment on the structure of carbon-supported metalloporphyrins and phthalocyanines, *Electrochim. Acta* 33 (1988) 801–804.
- [46] M. Lefèvre, J.P. Dodelet, P. Bertrand, Molecular oxygen reduction in PEM fuel cells: Evidence for the simultaneous presence of two active sites in Fe-based catalysts, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 8705–8713.
- [47] A.L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J.A.R. van Veen, E. Boellaard, A.M. van der Kraan, S.C. Tang, On active-site heterogeneity in pyrolyzed carbon-supported iron porphyrin catalysts for the electrochemical reduction of oxygen: An in situ mössbauer study, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 12993–13001.
- [48] P. Vasudevan, Santosh, N. Mann, S. Tyagi, Transition-metal complexes of porphyrins and phthalocyanines as electrocatalysts for dioxygen reduction, *Transit. Met. Chem.* 15 (1990) 81–90.
- [49] J.A.R. van Veen, J.F. van Baar, K.J. Kroese, Effect of heat treatment on the performance of carbon-supported transition-metal chelates in the electrochemical reduction of oxygen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 77 (1981) 2827–2843.
- [50] N. Sehlotho, T. Nyokong, Effects of ring substituents on electrocatalytic activity of manganese phthalocyanines towards the reduction of molecular oxygen, *J. Electroanal. Chem.* 595 (2006) 161–167.
- [51] J. Guo, H. He, D. Chu, R. Chen, OH<sup>-</sup> - binding effects on metallophthalocyanine catalysts for O<sub>2</sub> reduction reaction in anion exchange membrane fuel cells, *Electrocatalysis* 3 (2012) 252–264.

- [52] W. Orellana, Metal-phthalocyanine functionalized carbon nanotubes as catalyst for the oxygen reduction reaction: A theoretical study, *Chem. Phys. Lett.* 541 (2012) 81–84.
- [53] J.H. Zagal, F. Javier Recio, C.A. Gutierrez, C. Zuñiga, M.A. Páez, C.A. Caro, Towards a unified way of comparing the electrocatalytic activity  $MN_4$  macrocyclic metal catalysts for  $O_2$  reduction on the basis of the reversible potential of the reaction, *Electrochem. Commun.* 41 (2014) 24–26.
- [54] C. Domínguez, F.J. Pérez-Alonso, M.A. Salam, J.L. Gómez de la Fuente, S.A. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Effect of transition metal (M: Fe, Co or Mn) for the oxygen reduction reaction with non-precious metal catalysts in acid medium, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 5309–5318.
- [55] Q. Zhang, T. Zhu, X. Qing, J. Qiao, S. Sun, Effect of acid-leaching on carbon-supported copper phthalocyanine tetrasulfonic acid tetrasodium salt (CuTSPc/C) for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte: active site studies, *RSC Adv.* 5 (2015) 50344–50352.
- [56] R.M. Reis, R.B. Valim, R.S. Rocha, A.S. Lima, P.S. Castro, M. Bertotti, M.R.V. Lanza, The use of copper and cobalt phthalocyanines as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in acid medium, *Electrochim. Acta* 139 (2014) 1–6.
- [57] L. Ding, Q. Xin, X. Dai, J. Zhang, J. Qiao, Evaluation of carbon-supported copper phthalocyanine (CuPc/C) as a cathode catalyst for fuel cells using Nafion as an electrolyte, *Ionics* 19 (2013) 1415–1422.
- [58] F. Vallejos-Burgos, S. Utsumi, Y. Hattori, X. García, A.L. Gordon, H. Kanoh, K. Kaneko, L.R. Radovic, Pyrolyzed phthalocyanines as surrogate carbon catalysts: Initial insights into oxygen-transfer mechanisms, *Fuel* 99 (2012) 106–117.
- [59] J. Guo, J. Zhou, D. Chu, R. Chen, Tuning the electrochemical interface of Ag/C electrodes in alkaline media with metallophthalocyanine molecules, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 4006–4017.
- [60] J.I. Ozaki, S.I. Tanifuji, N. Kimura, A. Furuichi, A. Oya, Enhancement of oxygen reduction activity by carbonization of furan resin in the presence of phthalocyanines, *Carbon* 44 (2006) 1324–1326.

- [61] A. Bond, (Ed.), *Broadening Electrochemical Horizons: Principles and Illustration of Voltammetric and Related Techniques*, Oxford University Press, New York, 2002.
- [62] I. Kruusenberg, M. Marandi, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Hydrodynamic deposition of carbon nanotubes onto HOPG: The reduction of oxygen on CNT/HOPG electrodes in alkaline solution, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) F31–F34.
- [63] A.T. Masheter, L. Xiao, G.G. Wildgoose, A. Crossley, J.H. Jones, R.G. Compton, Voltammetric and X-ray photoelectron spectroscopic fingerprinting of carboxylic acid groups on the surface of carbon nanotubes via derivatisation with aryl nitro labels, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3515–3524.
- [64] G.G. Wildgoose, P. Abiman, R.G. Compton, Characterising chemical functionality on carbon surfaces, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 4875–4886.
- [65] L. Ding, J. Qiao, X. Dai, J. Zhang, J. Zhang, B. Tian, Highly active electrocatalysts for oxygen reduction from carbon-supported copper-phthalocyanine synthesized by high temperature treatment, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 14103–14113.
- [66] V. Nallathambi, X. Li, J.-W. Lee, B.N. Popov, Development of nitrogen-modified carbon-based catalysts for oxygen reduction in PEM Fuel Cells, *ECS Trans* 16 (2008) 405–417.
- [67] I. Kruusenberg, L. Matisen, K. Tammeveski, Oxygen electroreduction on multi-walled carbon nanotube supported metal phthalocyanines and porphyrins in alkaline media, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 13 (2013) 621–627.
- [68] S. Ratso, I. Kruusenberg, M. Vikkisk, U. Joost, E. Shulga, I. Kink, T. Kallio, K. Tammeveski, Highly active nitrogen-doped few-layer graphene/carbon nanotube composite electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media, *Carbon* 73 (2014) 361–370.
- [69] I. Kruusenberg, S. Ratso, M. Vikkisk, P. Kanninen, T. Kallio, A.M. Kannan, K. Tammeveski, Highly active nitrogen-doped nanocarbon electrocatalysts for alkaline direct methanol fuel cell, *J. Power Sources* 281 (2015) 94–102.
- [70] I. Kruusenberg, L. Matisen, Q. Shah, A.M. Kannan, K. Tammeveski, Non-platinum cathode catalysts for alkaline membrane fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012)

4406–4412.

- [71] Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis, *ACS Nano* 5 (2011) 4350–4358.
- [72] K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schiffrin, Surface redox catalysis for O<sub>2</sub> reduction on quinone-modified glassy carbon electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 515 (2001) 101–112.
- [73] M.C.M. Alves, J.P. Dodelet, D. Guay, M. Ladouceur, G. Tourillon, Origin of the electrocatalytic properties for O<sub>2</sub> reduction of some heat-treated polyacrylonitrile and phthalocyanine cobalt compounds adsorbed on carbon black as probed by electrochemistry and X-ray absorption spectroscopy, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 10898–10905.
- [74] M. Ladouceur, G. Lalande, D. Guay, J.P. Dodelet, L. Dignardbailey, M.L. Trudeau, R. Schulz, Pyrolyzed cobalt phthalocyanine as electrocatalyst for oxygen reduction, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1974–1981.
- [75] R.E. Davis, G.L. Horvath, C.W. Tobias, The solubility and diffusion coefficient of oxygen in potassium hydroxide solutions, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 287–297.
- [76] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd ed., CRC Press, Boca Ration, 2001.
- [77] J. Zagal, M. Páez, A.A. Tanaka, J.R. dos Santos, C.A. Linkous, Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction, *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 13–30.
- [78] S.I. Yamazaki, Y. Yamada, T. Ioroi, N. Fujiwara, Z. Siroma, K. Yasuda, Y. Miyazaki, Estimation of specific interaction between several Co porphyrins and carbon black: Its influence on the electrocatalytic O<sub>2</sub> reduction by the porphyrins, *J. Electroanal. Chem.* 576 (2005) 253–259.
- [79] J.H. Zagal, Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions, *Coord. Chem. Rev.* 119 (1992) 89–136.
- [80] Z. Mo, S. Liao, Y. Zheng, Z. Fu, Preparation of nitrogen-doped carbon nanotube

- arrays and their catalysis towards cathodic oxygen reduction in acidic and alkaline media, *Carbon* 50 (2012) 2620–2627.
- [81] S.L. Gojković, S. Gupta, R.F. Savinell, Heat-treated iron(III) tetramethoxyphenyl porphyrin supported on high-area carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction - I. Characterization of the electrocatalyst, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3493–3499.
- [82] X. Qing, J. Shi, C. Ma, M. Fan, Z. Bai, Z. Chen, J. Qiao, J. Zhang, Simultaneous formation of nitrogen and sulfur-doped transition metal catalysts for oxygen reduction reaction through pyrolyzing carbon-supported copper phthalocyanine tetrasulfonic acid tetrasodium salt, *J. Power Sources* 266 (2014) 88–98.
- [83] D.B. Sepa, M.V. Vojnovic, A. Damjanovic, Kinetics and mechanism of O<sub>2</sub> reduction at Pt in alkaline solutions, *Electrochim. Acta* 25 (1980) 1491–1496.



## **TÄNUAVALDUS**

Esmalt sooviksin tänada oma juhendajaid Ivar Kruusenbergi ja Kaido Tammeveskit lõputöö juhendamise eest. Suur tänu ka Leonard Matisenile ja Maido Merisalule katalüsaatorite elementkoostise ja pinnamorfoloogia uuringute teostamise eest. Veel ütlen aitäh kõigile laborikaaslastele, kes olid alati vastutulelikud ning abivalmid.

## INFOLEHT

### **Hapniku elektrokeemiline redutseerumine metall-ftalotsüaniinidega modifitseeritud mitmeseinalistel süsiniknanotorudel**

Mangaan-, vask- ja diliitiumftalotsüaniiniga (MnPc, CuPc ja LiPc) modifitseeritud elektroodide valmistamiseks kasutati süsinikkandjana mitmeseinalisi süsiniknanotorusid. Esmalt varieeriti süsiniknanotorude ja ftalotsüaniinide omavahelist massisuhet. Seejärel pürolüüsiiti parima massisuhetega katalüsaatormaterjali ka erinevatel temperatuuridel, et uurida temperatuuri mõju hapniku elektrokeemilise redutseerumise aktiivsusele. Elektroodide pinnamorfoloogia uurimiseks kasutati kõrglahutusega skaneerivat elektronmikroskoopi. Kõige aktiivsemate katalüsaatormaterjalide pinna elementkoostise uurimiseks kasutati röntgenfotoelektronspektroskoopia meetodit. Hapniku elektrokeemilist redutseerumist uuriti rakendades pöörleva ketaselektroodi meetodit ning mõõtmised viidi läbi 0,1 M KOH lahuses. Klaassüsinikelektroode modifitseeriti katalüsaatormaterjalidest valmistatud suspensioonidega, mis sisaldasid ka Tokuyama ionomeeri AS-04. Pöörleva ketaselektroodi meetodil saadud tulemused näitasid, et kõrgeim elektrokatalüütiline aktiivsus saavutati katalüsaatorite pürolüüsimisel 800 °C juures. Üllatuslikult näitasid kõige kõrgemat elektrokatalüütilist aktiivsust LiPc-ga modifitseeritud mitmeseinalised süsiniknanotorud. Järgnesid MnPc ja CuPc-ga modifitseeritud süsiniknanotorud.

**Märksõnad:** hapniku redutseerumine, kütuseelement, elektrokatalüüs, metall-ftalotsüaniinid, süsiniknanotorud

### **Electrochemical reduction of oxygen on multi-walled carbon nanotubes modified with metallo-phthalocyanines**

Manganese phthalocyanine (MnPc), copper phthalocyanine (CuPc) and dilithium phthalocyanine (LiPc) modified electrodes were prepared using multi-walled carbon nanotubes as a support material. At first the the multi-walled nanotubes to metal phthalocyanine ratio was varied. After that the best ratio was pyrolyzed at different temperatures to investigate the effect of temperature on the oxygen reduction reaction activity. Scanning electron microscopy was used to visualize the surface morphology of the modified electrodes. X-ray photoelectron spectroscopy was used to analyse the surface composition of the most active catalyst materials. The oxygen reduction reaction was studied employing the rotating disk electrode method and electrochemical measurments were carried out in 0.1 M KOH solution. Glassy carbon electrodes were modified with suspensions made

from catalyst materials and all the suspensions contained Tokuyama ionomer AS-04. The rotating disk electrode results showed that the highest electrocatalytic activity of the catalysts was achieved when catalyst materials were pyrolyzed at 800 °C. Surprisingly the most active catalyst material was LiPc-derived catalyst. After that came MnPc and CuPc-derived catalysts, respectively.

**Keywords:** oxygen reduction, fuel cell, electrocatalysis, metallophthalocyanines, carbon nanotubes

**Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Kätlin Kaare,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

**Hapniku elektrokeemiline redutseerumine metall-ftalotsüaniinidega modifitseeritud mitmeseinalistel süsiniknanotorudel**

mille juhendajad on Ivar Kruusenberg ja Kaido Tammeveski,

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates 31.12.2016 kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 26.05.2016